

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université du 8 Mai 1945 Guelma



Département: Génie des procédés

Projet de fin d'étude

Présenté par : **Chahira Boukharouba**

Master en Génie des Procédés des Matériaux

**Etude de la corrosion des verres d'AFRICAVER-Jijel :
Etude du phénomène de lixiviation.**

Sous la direction de : **Pr. Hamid Satha**

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

De prime à bord, je remercie mon créateur le tout puissant de m'avoir accordé cette opportunité afin de restituer et de mettre au jour un rêve enseveli par l'injustice depuis une vingtaine d'années.

Mes remerciements s'adressent à mon encadreur Pr. Satha Hamid pour sa confiance et ses précieux conseils et au co-encadreur Dr Atamnia Kamel pour sa disponibilité et son aide.

Je tiens à remercier celle qui n'a jamais cessé de m'armer de foi, de persévérance et de me tendre la main à chaque fois où je trébuche, ma mère.

Je souhaite exprimer un merci tout particulier au Directeur de l'entreprise d'AFRICAVER et à tout le personnel en particulier M Bazeniar pour leur hospitalité, leur gentillesse, leur coopération et leur compréhension .

Je tiens à remercier M Taoutaou de la daïra de Tahir et les gens de Tassoust pour avoir aboli toutes les contraintes qui s'opposaient à la réalisation de ce travail.

Je n'oublie pas M Hamzaoui qui m'a facilité à maintes reprises le déplacement sur Gijel.

J'exprime toute ma gratitude et mon respect à mon mari, à mes deux sœurs, à mes enfants notamment à Abdou qui était mon binôme et mon ange gardien à Gijel.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce produit fini à leur tête Mr Taïbi, Mr Boutira et Mme Assia

Dédicace

*Je dédie ce travail à ceux qui se sont réunis en
Septembre 1993 à l'MMC pour m'ôter froidement ce
qui me revenait de droit et changer ainsi le cours de ma
vie.*



SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les verres	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Définition.....	5
I.3. Phénomène de la transition vitreuse.....	5
I.4. Structure de verre	6
I.4.1. Critère de Goldschmidt(1926).....	6
I.4.2. Règles de Zachariasen(1932).....	6
I.4.3. Critère basé sur la force de liaison.....	7
I.5. les substances vitrifiables.....	8
1.5.1 Les éléments vitrifiables.....	8
1.5.2. Les oxydes	8
1.5.3. Les halogénures	9
1.5.4. Les chalcogénures	9
1.5.5. Les verres métalliques	9
1.5.6. Les verres des sels fondus.....	9
1.5.7. Les verres des solutions aqueuses (sels, acides, bases)	9
1.5.8. Les verres des composés organiques	9
1.5.9. Les verres des polymères organiques.....	9
I.6. Constituants du verre.....	9
I.6.1 Principaux composants	9
I.6.1.1. Oxydes formateurs du réseau	9
I.6.1.2. Modificateurs de réseau (fondants)..	10
I-6-1-3. les stabilisants (alcalino-terreux)	10
I.6.2. Constituants secondaires	10
I.6.2.1. les affinants	10
I.6.2.2. les colorants	10
I.6.2.3. Les opacifiants (opalisants)	11

I-7-Compositions chimiques des verres.	11
I.8 .Types de verres industriels	11
I.8.1 .Verres sodocalciques	11
I.8.2. Les verres au plomb	12
I.8.3. Les verres de borosilicates	12
I.8.4. Les verres d'aluminosilicates	12
I.8.5. Les verres à base de zircon.	12
I.8.6. Les verres de phosphates	12
I.8.7. La silice	12
I.8.8. Les vitrocéramiques	13
I.8.9. Les verres fluorés	13
I.8.10. Les verres de chalcogénures	13
I.8.11. Les verres bioactifs	13
I.9.Elaboration du verre	13
I.9.1. Définition	13
I.9.2. Matière première	13
I.9.3.Porteur de soude	13
I.9.4.Calcin	14
I.10. Les étapes d'élaboration du verre	14
I.10.1. Fusion	14
I.10.1.1.Préparaton du mélange vitrifiable	14
I.10.1.2. Décomposition des matières premières	14
I.10.2.Affinage du verre	15
I.10.3.Réaction d'oxydo-réduction	15
I.10.4.Homogénéisation du verre	16
I.10.5. Conditionnement thermique (Braise)	16
I.11. Fours de fusion	17
I.11.1.Les fours à pots	17

I.11.2. Les fours Siemens (1854).....	17
I.11.3. Les fours à brûleurs transversaux.....	17
I.11.4. Les fours à boucle.....	17
I.11. 5. Les fours à récupération.....	17
I.11.6. Les fours à bassin journalier.....	17
I.11.7. Les fours à oxygène.....	18
I.11.8. Les fours électriques.....	18
I.12. Procédés de fabrication du verre.....	18
I.13. Propriétés du verre.....	19
I.13.1. Propriétés mécaniques.....	19
I.13.1.1. Masse volumique et dilatabilité.....	19
I.13.1.2. Elasticité.....	19
I.13.1.3. Résistance mécaniques des objets de verre.....	20
I.13.2. Propriétés optiques.....	20
I.13.2.1. Les frontières de la fenêtre de transparence.....	20
I.13.2-2. Réfraction et réflexion.....	20
I.13.3. Propriétés chimiques.....	21
I.13.4. Propriétés thermiques.....	21
I.13.5. Propriétés électriques.....	21
I.13.6. Viscosité.....	21
I.13.6.1. Importance de la viscosité.....	21
I.13.6.2. Evolution de la viscosité en fonction de la température.....	21
I.13.6.3. Méthodes de mesure de la viscosité.....	22
14. Conclusion.....	22

Chapitre II : Matières premières et mise en forme des verres d'Africaver

II .1. Introduction.....	24
II.2. Matières premières.....	24
II.2.1. Sable traité.....	24

II.2.2.Le carbonate de soude.....	25
II.2.3.Calcaire traité, la dolomie traitée.....	25
II.2.4.Le sulfate de soude.....	25
II.2.5.Le calcin.....	25
II.3.Composition chimique des matières premières.....	26
II.4.Procédé de mise en forme des verres	27
II.4.1.Procédé de mise en forme du verre float	28
II.4.1.1.Etapes de fabrication du verre float.....	28
II.4.1.2.Caractéristiques du verre float.....	29
II.4.2.Procédé de mise en forme du verre imprimé.....	29
II.4.2.1. Préparation du mélange vitrifiable du verre imprimé	29
II.4.2.2.Etapes de fabrication du verre imprimé.....	30
II.4.2.3.Propriétés.....	30
II.4.3.Procédé de mise en forme du verre photovoltaïque.....	31
II.5.Composition chimique des verres utilisés.....	31
II.6.Conclusion.....	33
CHAPITRE III : Durabilité chimique et Phénomène de lixiviation	
III.1.Introduction.....	35
III.2.Définition de la durabilité chimique.....	35
III.3. Définition de la corrosion.....	35
III.3.1.Corrosion sèche.....	35
III.3-2.Corrosion humide.....	35
III.4.Définition de la lixiviation.....	35
III.5.Mécanismes d'altération.....	36
III.5.1.Hydratation.....	36
III.5.2. Hydrolyse.....	36
III-5-3. Echange ionique	36
III-6.Comportement des verres vis-à-vis de l'eau.....	37

III.7. Comportement des verres vis-à-vis des solutions aqueuses acides.....	39
III.8. Comportement des verres vis-à-vis des solutions alcalines.....	40
III.9. Attaque par un sel ou une solution inorganique.....	40
III.10. Effet de la solubilité sur la corrosion.....	41
III.11. Facteurs agissant sur la corrosion des verres.....	42
III.11.1. Composition des verres.....	42
III.11.2. Température.....	43
III.11.3. Influence du Ph.....	43
III.11.4. Rapport de la surface exposée sur le volume du lixiviat (S/V).....	44
III.12. Mode de lixiviation.....	44
III.13. Cinétique de dissolution.....	44
III.14. Conclusion.....	45

CHAPITRE IV : Techniques de caractérisation

IV.1. Introduction.....	47
IV.2. Analyse thermique.....	47
IV.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	47
IV.2.2. Protocole expérimental.....	48
IV.3. Spectroscopie infrarouge.....	48
IV.3.1. Spectre électromagnétique.....	48
IV.3.2. Spectroscopie infrarouge.....	49
IV.3.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge.....	49
IV.3.2.2. Absorption / Transmittance dans l'infrarouge.....	50
IV.3.2.3. Préparation des échantillons.....	51
IV.3.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.....	51
IV.3.2.5. Modes de vibration.....	51
IV.4. Spectroscopie UV-visible.....	52
IV.4.1. Définition.....	52

IV.4.2.Principe de la spectrophotométrie UV-visible.....	52
IV.4.3. La loi de Beer-Lambert.....	53
IV.4.4. Appareillage.....	54
IV.5.Perte de masse.....	54
IV.5.1.Introduction.....	54
IV.5.2.Méthodes et mesures.....	54
IV.6.Microscope optique.....	54
IV.6.1.Définition.....	55
IV.6.2.Principe physique du microscope optique.....	55
IV.6.3.Fonctionnement du microscope	55
IV.7.Conclusion.....	55
Chapitre V : Résultats et discussion	
V.1. Introduction.....	57
V.2. Technique de caractérisation.....	57
V.3. Partie expérimentale.....	57
V.3.1. Résultats de la perte de masse.....	59
V.3.2. Résultats de la spectrophotométrie UV-visible.....	74
V.3.3. Résultats de l'infrarouge.....	75
V.3.4.Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	80
V.3.5.Résultats du microscope optique.....	84
V.4.Conclusion.....	85
Conclusion générale	87
Références bibliographiques.....	90

Liste de figures

- Figure I.1 :** Phénomène de transition vitreuse.
- Figure I.2-a :** Structure bidimensionnelle de silice Cristallin selon Zachariasen.
- Figure I.2-b :** Structure bidimensionnelle de Silice amorphe selon Zachariasen.
- Figure I.3 :** Evolution de la vitesse de nucléation (I) et de croissance (U) en fonction de la température.
- Figure I.4 :** Procédés et matériaux intervenant dans la fabrication du verre.
- Figure I.5 :** Déformation d'une éprouvette élastique soumise à une traction unidirectionnelle.
- Figure I.6 :** Evolution de la viscosité en fonction de la température.
- Figure II.1 :** Calcin de l'entreprise AFRICAVER.
- Figure II.2 :** Verre float.
- Figure II.3 :** Le procédé Float.
- Figure II.4 :** Le verre imprimé.
- Figure II.5 :** Procédé de fabrication du verre imprimé.
- Figure II.6 :** Le verre photovoltaïque.
- Figure II.7 :** laminage de verre photovoltaïque.
- Figure III.1 :** Echange ionique en milieu acide.
- Figure III.2 :** Dissolution du verre en milieu basique.
- Figure III.3 :** Schématisation de la couche de solution limite d'après [18].
- Figure IV.1 :** Schéma de principe de la DSC.
- Figure IV.2 :** Spectre électromagnétique.
- Figure IV.3 :** Un spectromètre infrarouge.
- Figure IV.4 :** Spectroscopie infrarouge.
- Figure IV.5 :** Modes de vibration d'un groupement CH₂.
- Figure IV.6 :** Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-visible.
- Figure IV.7 :** Microscope optique.
- Figure V. 1 :** Spectres UV-visible des trois verres photovoltaïques (brut et corrodé par NaOH et par le mélange)

- Figure V.2 :** Spectre infrarouge du verre float brut.
- Figure V.3 :** Spectre infrarouge du verre float corrodé par NaOH.
- Figure V.4 :** Spectre infrarouge du verre float corrodé par (NaOH+Na₂CO₃).
- Figure V.5 :** Spectre infrarouge du verre float corrodé par l'eau distillée.
- Figure V.6 :** Spectre infrarouge du verre imprimé brut.
- Figure V.7 :** Spectre infrarouge du verre imprimé corrodé par NaOH.
- Figure V.8 :** Spectre infrarouge du verre imprimé corrodé par (NaOH+Na₂CO₃).
- Figure V.9:** Spectre infrarouge du verre imprimé corrodé par l'eau distillée.
- Figure V.10:** Spectre infrarouge du verre photovoltaïque brut.
- Figure V.11 :** Spectre infrarouge du verre photovoltaïque corrodé par NaOH.
- Figure V.12 :** Spectre infrarouge du verre photovoltaïque corrodé par (NaOH+Na₂CO₃).
- Figure V.13 :** Spectre infrarouge du verre photovoltaïque corrodé par l'eau distillée.
- Figure V.14 :** Spectre DSC du verre photovoltaïque brut.
- Figure V.15 :** Spectre DSC du verre photovoltaïque corrodé par le mélange NaOH+Na₂CO₃
- Figure V.16 :** Spectre DSC du verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH.
- Figure V.17 :** Superposition des spectres de la perte de masse (TG) du verre photovoltaïque brut et corrodé.
- Figure V.18 :** Superposition des spectres de DSC du verre photovoltaïque Brut et corrodé.
- Figure V.19 :** Verre photovoltaïque brut.
- Figure V.20:** Verre photovoltaïque corrodé par le mélange (NaOH +Na₂CO₃) .
- Figure V.21 :** Verre photovoltaïque corrodé par NaOH.

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les différentes catégories de verres industriels.

Tableau I.2 : Coefficient oxydo-réducteur des matières premières sensibles

Tableau II.1 : Composition chimique du sable traité.

Tableau II.2 : Composition chimique de la dolomie traité.

Tableau II.3 : Composition chimique du carbonate de Sodium

Tableau II.4 : Composition chimique du calcaire traité.

Tableau II.5 : Composition chimique de sulfate de Sodium.

Tableau II.6 : Etapes de fabrication du verre Float [7].

Tableau II.7 : caractéristiques du verre float

Tableau II.8 : Mélange vitrifiable du verre imprimé

Tableau II.9 : Composition chimique des verres imprimé, float et photovoltaïque

Tableau V.1 : propriétés physiques et chimiques des substances chimiques

Tableau V.2 : Perte de masse des verres après l'attaque par l'eau distillée,

$$T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}, \text{PH}=7,61$$

Tableau V.3 : Perte de masse des verres après l'attaque par l'eau distillée, $T = 87^{\circ}\text{C}$

Tableau V.4 : Perte de masse des verres après l'attaque par l'eau distillée, $T = 105^{\circ}\text{C}$

Tableau V.5 : Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l), $T=22^{\circ}\text{C}$

Tableau V.6: Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l), $T= 87^{\circ}\text{C}$

Tableau V.7 :Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l), $T=105^{\circ}\text{C}$

Tableau V.8 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution (NaOH (1mol/l)

$$+ \text{Na}_2\text{CO}_3 (1\text{mol/l}), T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$$

Tableau V.9 : Perte de masse des verres après l'attaque par le mélange (NaOH (1mol/l)

$$+ \text{Na}_2\text{CO}_3 (1\text{mol/l}), T^{\circ} = 87^{\circ}\text{C}$$

Tableau V.10 : Perte de masse des verres après l'attaque par le mélange (NaOH1mol/L

$$+ \text{Na}_2\text{CO}_3 (1\text{mol/l}), T^{\circ} = 105^{\circ}\text{C}$$

Tableau V.11 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de Hcl (3mol/l),

$$T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C} \quad t = 4 \text{ h}, \text{PH} = 1$$

Tableau V.12 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de Hcl (3mol/l),

$$T^{\circ} = 87^{\circ}\text{C}, t = 4 \text{ h}$$

Tableau V.13 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de Hcl (3mol/l),

$$T^{\circ} = 105^{\circ}\text{C}, t = 4 \text{ h}$$

Tableau V.14 : Perte de masse des verres après l'attaque dans l'eau distillée, $T = 22^{\circ}\text{C}$

Tableau V.15 : Perte de masse des verres après l'attaque dans l'eau distillée, $T = 87^{\circ}\text{C}$

Tableau V.16 : Perte de masse des verres après l'attaque dans l'eau distillée $T = 105^{\circ}\text{C}$

Tableau V.17: Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l), $T = 22^{\circ}\text{C}$

Tableau V.18: Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH(1mol/l), $T = 87^{\circ}\text{C}$

Tableau V.19: Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH(1mol/l), $T = 105^{\circ}\text{C}$

Tableau V.20 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution (NaOH

$$(1\text{mol/l}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (1\text{mol/l}), T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$$

Tableau V.21 : Perte de masse des verres après l'attaque par le mélange (NaOH

$$(1\text{mol/l}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (1\text{mol/l}), T^{\circ} = 87^{\circ}\text{C}$$

Tableau V.22 : Perte de masse des verres après l'attaque par le mélange (NaOH

$$(1\text{mol/l}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (1\text{mol/l}), T^{\circ} = 105^{\circ}\text{C}$$

Tableau V.23 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de Hcl (3mol/l),

$$T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C} \quad t = 7 \text{ h}$$

Tableau V.24 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de Hcl (3mol/l)

$$T^{\circ} = 87^{\circ}\text{C}, t = 7 \text{ h}$$

Tableau V.25: Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de Hcl (3mol/l),

$$T^{\circ} = 105^{\circ}\text{C}, t = 7 \text{ h}$$

Tableau V.26 : Perte de masse des différents types verres à différentes températures,

dans la solution neutre durant 4H.

Tableau V.27 : Perte de masse des différents types de verres à différentes températures,

dans la solution neutre, pendant 7H.

Tableau V.28 : Perte de masse des différents types de verres à différentes températures,

dans la solution acide, pendant 4H

Tableau V.29 : Perte de masse des différents verres à différentes températures dans la solution acide, pendant 7H

Tableau V.30 : Perte de masse des différents types de verres à différentes températures, dans la solution basique de NaOH pendant 4H

Tableau V.31 : Perte de masse des différents types de verres à différentes températures, dans la solution basique de NaOH pendant 7 H

Tableau V.32: Perte de masse des différents types de verres à différentes températures dans la solution basique du mélange de (NaOH +Na₂CO₃) durant 4H.

Tableau V.33 : Perte de masse des différents types de verres à différentes températures dans la solution basique du mélange de (NaOH +Na₂CO₃) durant 7 H

Liste des abréviations

Tg	: Transition vitreuse
IF	: Infrarouge
UV-Visible	: Ultra-violet visible
TG, ATG	: Analyse thermogravimétrique
DSC	: Analyse calorimétrique différentielle à balayage
Hcl	: Acide chlorhydrique
NaOH	: Hydroxyde de sodium
Na₂CO₃	: Carbonate de sodium (1mol/l).
Q²	:oxygènes non pontant .

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Historiquement, vieux de plus de 5000 ans, le verre présente encore des énigmes. Depuis sa découverte, il a fait l'objet de plusieurs recherches afin de découvrir ses propriétés et de les améliorer. Autrefois, il était utilisé comme objets de décoration voire des bijoux mais, il est devenu aujourd'hui un matériau omniprésent dans notre vie quotidienne Il a envahi tous les domaines (culinaire, automobile, énergies renouvelables, pharmaceutique, bâtiments et même spatial).

Rappelons que pour former du verre on utilise un ensemble de matières premières solides (dénommé mélange vitrifiable) à partir desquelles on obtient un liquide en les chauffant à haute température. Ce liquide une fois refroidi sans cristallisation est le verre.

Ce matériau noble est utilisé de plus en plus dans les procédés de stockage de toutes sortes (industriels, nucléaires, ménagers) comme matrice de confinement. Il offre des possibilités d'application très variés dans l'architecture moderne, il satisfait non seulement aux différents besoins en matière de lumière de chaleur et de sécurité, mais présente également un énorme potentiel de conception.

Du fait de ces différentes utilisations, il est devenu nécessaire de connaître la résistance des verres aux conditions environnementales (atmosphère, humidité, produits chimiques.....) . Malgré leur réputation de matériaux inertes, ils peuvent être sujets à des attaques chimiques résultants de réactions du type acide-base entre, d'une part un proton, un ion hydronium ou une molécule d'eau, et d'autre part les cations qu'ils contiennent. Les verres de silicates sont les sels d'un acide faible et de bases fortes. Ils peuvent donc subir une réaction d'hydrolyse qu'on appelle parfois lixiviation. Tandis que Na^+ et OH^- passent en solution, le proton du groupe silanol SiOH échange son site de surface avec celui d'un ion alcalin de l'intérieur : il diffuse dans le verre. La cinétique de la lixiviation est donc contrôlée par l'interdiffusion entre l'alcalin du verre et le proton. En réalité, il semble que, tout au moins à basse température, le cation qui diffuse dans le verre est le proton hydraté ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$) qu'on appelle hydronium, plutôt que le proton seul. Il se forme ainsi, à la surface du verre dont la composition chimique s'est modifiée une pellicule d'altération constituée de la couche désalcalinisée .Cette couche se caractérise par un indice de réfraction inférieur à celui du verre sain.

Le phénomène de lixiviation des verres a fait l'objet de plusieurs travaux. En revanche, peu d'analyses ont été effectuées sur les verres (float, imprimé, photovoltaïque), dans les mêmes conditions expérimentales : temps, solution (Ph, composition chimique), température, surface du verre, volume de la solution.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier le comportement de trois types de verres (verre float, verre imprimé, verre photovoltaïque) trempés dans quatre solutions lixiviantes (acide, neutre, deux milieux basiques de compositions chimiques différentes) à trois températures (ambiante : 22°C, à basse température : 87°C, à haute température : 105°C) pendant deux temps de lixiviation (4H et 7H) et de faire par la suite l'étude comparative des altérations de ces différents verres.

Pour cela soixante-douze essais ont été réalisés avec plus de soixante-douze échantillons de différents verres. Cette étude a été effectuée, dans un premier temps à l'entreprise AFRICAVER de Jijel où j'ai eu la chance de voir le procédé de traitement du sable, le procédé de fabrication du verre plat (malheureusement le four est en panne), le procédé de fabrication du verre de silicate solide et liquide et le procédé de fabrication du verre trempé, feuilleté et blindé, et de faire une bonne partie d'essais de perte de masse au laboratoire de l'entreprise et l'analyse de la spectroscopie UV-visible. Puis, le travail a été achevé dans le laboratoire pédagogique de l'université où on a effectué le reste des essais et l'analyse par l'infrarouge, dans le laboratoire de recherche LSPN où on a réalisé les manipulations sur la DSC et enfin dans le laboratoire de mécanique où on a fait des essais par le biais du microscope optique.

Le travail est présenté en cinq chapitres :

- Chapitres I : Généralité sur les verres.
- Chapitres II : Matières premières et mise en forme des verres d'AFRICAVER.
- Chapitres III : Durabilité chimique et Phénomène de lixiviation
- Chapitres IV : Technique de caractérisation.
- Chapitres V : Analyse des résultats et discussion.

Le chapitre I donne d'abord un bref aperçu sur le verre en général, sa définition, sa structure, les différents types de verre et leurs compositions chimiques, ses propriétés et le procédé de fabrication des verres en général.

Le chapitre II. Dans ce chapitre, on évoquera les matières premières traitées utilisées dans la fabrication des verres d'AFRICAVER, leurs compositions chimiques, les procédés de mise en forme des verres (float, imprimé et photovoltaïque), leurs compositions chimiques et leurs caractéristiques.

Le chapitre III concerne l'étude de la corrosion de trois types de verre silico-sodocalcique. D'abord, on présentera les mécanismes d'altération et le comportement des verres dans différents milieux. Puis on énumère les facteurs agissant sur la corrosion, les modes de lixiviation et on clôture par la cinétique de dissolution.

Dans **le chapitre IV** on a développé les différentes techniques de caractérisation des verres bruts et corrodés :

- Perte de masse
- Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).
- Spectroscopie infrarouge.
- UV-Visible.
- Microscope optique.

Et le protocole expérimental de chaque technique.

Dans la **partie V** est rapporté l'ensemble des travaux effectués sur les trois types de verre. L'analyse du matériau corrodé fait l'objet des chapitres précédents. On choisit d'exposer d'abord les données obtenues par les différentes techniques. On décrit et commente ensuite les résultats fournis puis on clôture par une conclusion dans laquelle **on** fait la synthèse des travaux.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES VERRES

I.1. Introduction

Le verre est un matériau incontournable, aussi vieux que le monde. On distingue les verres naturels d'origine météoritique ou d'origine volcanique (obsidienne, basalte). En effet, les civilisations précolombiennes au Pérou, ont travaillé l'obsidienne pour fabriquer des objets, miroirs, pointes de flèches (2000 avant J.C). Et des verres synthétiques élaborés par l'homme pour la première fois, dans la région du Moyen Orient (Phénicie, Assyrie, Mésopotamie, Egypte). Selon Pline l'Ancien, sur une plage, près du Fleuve Belus, les Phéniciens ont introduit du natre de leur cargaison dans le brasier et le lendemain, ils ont trouvé des perles de verres, formées à partir du sable et de natre, dans les cendres du feu. Des colliers, de petites statuettes sont les premiers objets en verre dont les matières premières étaient du sable, un fondant est des additifs pour la coloration.

Au fil du temps (plus de quatre mille ans) la pratique verrière a connu des évolutions notables. La plus marquante est l'industrialisation au XIXème siècle.

I.2. Définition

Le verre peut être défini comme étant un solide amorphe, transparent et fragile obtenu par figeage d'un liquide surfondu et présentant le phénomène de transition vitreuse lors d'un refroidissement rapide.

I.3. Phénomène de la transition vitreuse

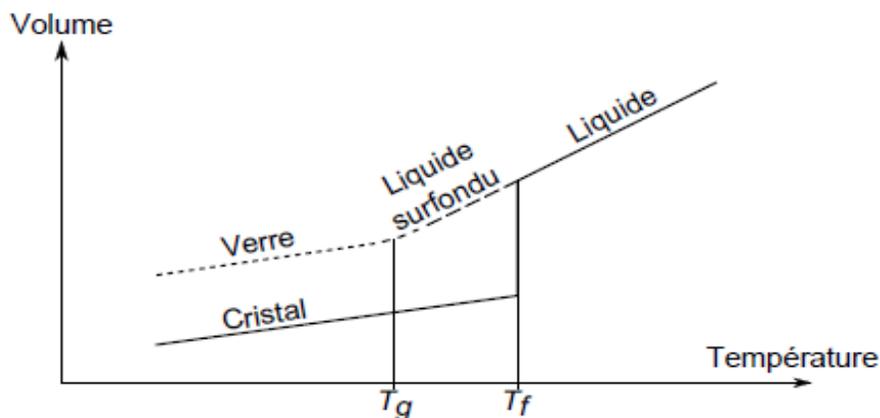


Figure I.1 : Phénomène de transition vitreuse

Lors d'un refroidissement rapide d'un liquide de haute température, l'enthalpie décroît avec la température. Par contre la viscosité augmente et on obtient un liquide

surfondu à une température inférieure à T_f . Quand la viscosité atteint une valeur de l'ordre de 10^{10} Poise, la mobilité devient insuffisante pour que le matériau conserve la structure d'équilibre du liquide surfondu, il y a alors formation d'un verre par figeage de la configuration atomique. La température correspondante à ce figeage est appelée température de transition vitreuse T_g . Il s'agit plutôt d'un domaine de transition qu'une température car T_g n'est pas constante mais dépend de la température de refroidissement.

I.4. Structure de verre

Il existe plusieurs hypothèses sur la structure du verre et les conditions de sa formation.

I.4.1. Critère de Goldschmidt (1926)

Il a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques. Il a développé une théorie sur la formation de verre pour oxyde simple de type $M_m O_n$ (M est le cation). Il a également considéré que la formation de verre est possible si le rapport des rayons atomiques R_r/R_c est compris entre 0.2 et 0.4 où R_r et R_c sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation [1]. Cette condition est satisfaite pour les oxydes SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 ; et par suite pour BeF_2 . En cristallographie le rapport $0,2 < R_a/R_c < 0,4$ implique une structure tétraédrique. Par conséquent Goldschmidt a affirmé que cet arrangement est nécessaire pour la formation de verre. Mais cette condition n'est plus applicable pour certains cas, par exemple l'oxyde BeO impossible de le vitrifier [1].

I.4.2. Règles de Zachariasen (1932)

Il a formé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires.

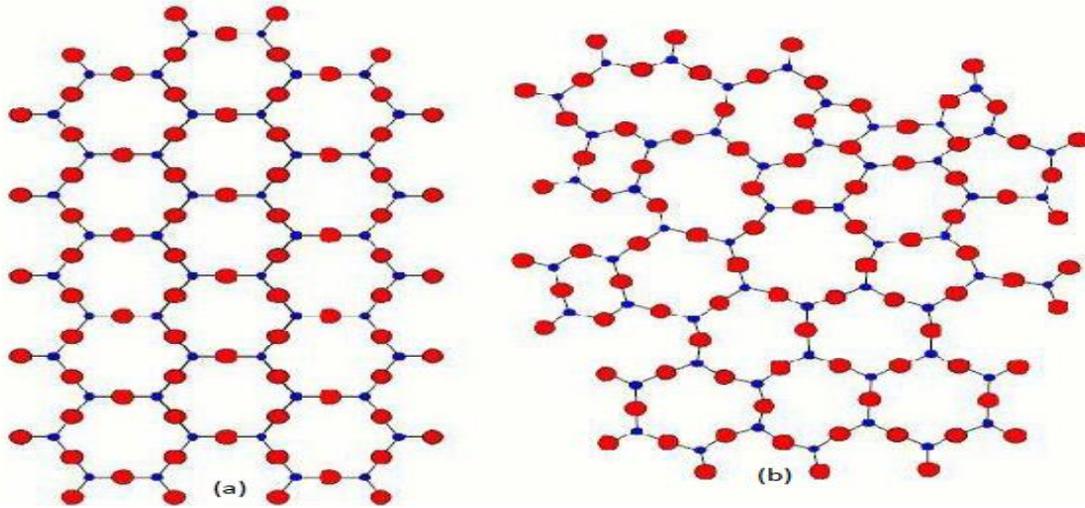


Figure I.2 : a-structure bidimensionnelle de silice Cristalline selon Zachariasen.

b- structure bidimensionnelle de Silice amorphe selon Zachariasen.

Zachariasen a également proposé un ensemble de règles pour tenir compte de cette structure :

- 1- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant n'importe quel cation donné doit être petit.
- 2- Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.
- 3- Les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.
- 4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres [2].

Ces conditions sont remplies par des oxyde de type M_2O_3 , MO_2 , M_2O_5 et pratiquement a été confirmé par l'existence des verres de B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 .

I.4.3. Critère basé sur la force de liaison

a- Critère de Sun et Rawson [3, 4]

Pour qu'un oxyde en fusion puisse conduire à un verre par trempe, il faut que dans le liquide les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tous réarrangements atomiques vers une structure cristalline. SUN a estimé la rigidité de la liaison M-O par la force F donné par : $F = \frac{E_d}{N_c}$

Où : E_d l'énergie de dissociation de l'oxyde $MmOn$ cristallin en ses éléments à l'état vapeur et N_c la coordinance de M dans $MmOn$ cristallisé.

b- Critère cinétique

A la température de fusion T_f la vitesse de croissance (U) est nulle. Au contraire, si les courbes sont nettement séparées (Figure I-3) au refroidissement, le liquide surfondu passe tout d'abord dans un domaine de température où la croissance de germes serait possible mais ces germes (I) n'ont pu se former. À plus basse température, les germes apparaissent, mais leur croissance est interdite puisque la vitesse de croissance est nulle. Aucun Cristal ne sera formé.

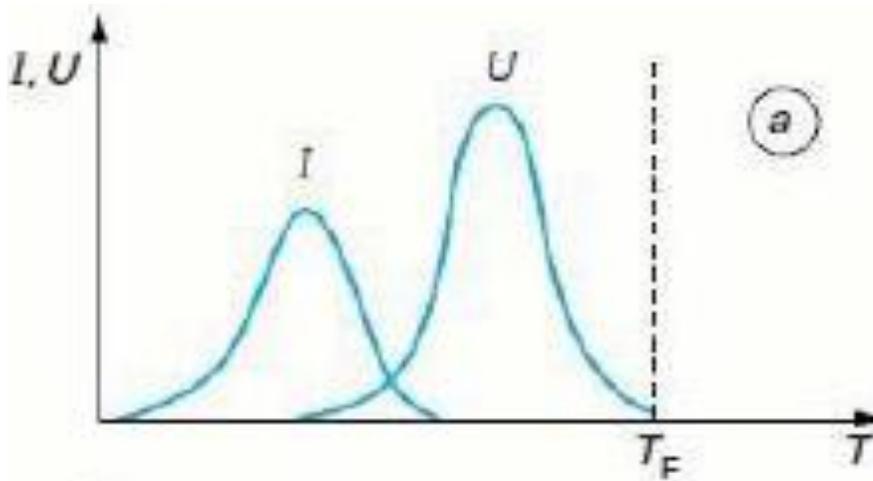


Figure I.3 : Evolution de la vitesse de nucléation (I) et de croissance (U) en fonction de la température.

I.5. les substances vitrifiables

La formation de verres n'est pas très fréquente mais elle survient pour des classes de substances que nous allons passer rapidement en revue :

1.5.1 Les éléments vitrifiables : Ceux qui peuvent être vitrifiables isolément sont situés dans le groupe V (5) et VI (6) de la classification périodique.

1.5.2. Les oxydes : chacun de ces oxydes peut former des verres, soit seul ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 et Sb_2O_3 .

La vitrification de mélanges n'est en général, possible que dans certaines limites de composition.

1.5.3. les halogénures : les halogénures qui forment des verres isolément sont : BeF_2 et ZnCl_2 . On peut associer plusieurs fluorures pour former des verres tels que : ZnF_4 - BaF_2 - NaF ou ZnF_4 - BaF_2 - ThF_4 .

1.5.4. les chalcogénures : les verres de ce groupe sont constitués par les éléments de groupe VI (6) combinés avec les éléments de groupe IV (4) ou V (5). Les verres à base de soufre (S), de sélénium (Se) ou de tellure (Te) : sont en général noirs ; transparents aux rayonnements infrarouges. Ils sont utilisés pour réaliser des optiques infrarouges permettant de voir pendant la nuit.

1.5.5. Les verres métalliques : élaborer en 1960 par une trempe ultra-rapide [2]. Ils présentent des propriétés mécaniques renforcées, liées à l'absence de joints de grains.

1.5.6. Les verres des sels fondus : certains systèmes binaires et ternaires comme les nitrates KNO_3 - $\text{K}(\text{NO}_3)_2$, les sulfates, les carbonates, les phosphates et les acétates présentent des domaines de formation de verres.

1.5.7. Les verres des solutions aqueuses (sels, acides, bases) : la formation de verre est fréquente dans les solutions aqueuses concentrées de : LiCl , H_2SO_4 et KOH .

1.5.8. Les verres des composés organiques : nous citons ; le méthanol, l'éthanol, le glucose, le toluène, etc.

1.5.9. Les verres des polymères organiques : certains polymères donnent des verres organiques comme le polyéthylène, chlorure de polyvinyle et polystyrène.

I.6. Constituants du verre

I.6.1 Principaux composants

I.6.1.1. Oxydes formateurs du réseau (vitrifiants)

Ce sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Ces éléments sont le Silicium Si (sous sa forme d'oxyde SiO_2), le bore B (sous sa forme d'oxyde B_2O_3), le Phosphore P (sous sa forme d'oxyde P_2O_5), le Germanium Ge (sous sa forme d'oxyde GeO_2), et l'arsenic AS (sous sa forme d'oxyde AS_2O_3). Ils donnent des polyèdres de faible coordinence.

I.6.1.2. Modificateurs de réseau (fondants)

Ce sont principalement les alcalins, les alcalino- terreux. Ils brisent les liaisons entre les polyèdres du réseau et transforment les oxygènes pontants en oxygènes non- pontants. Ceci se traduit par une baisse de la température de fusion

I.6.1.3. les stabilisants (alcalino-terreux)

Un verre qui contient uniquement des vitrifiants et des fondants est très altérable vis-à-vis des agents atmosphériques. Il peut se dissoudre complètement dans l'eau. Il est nécessaire de lui ajouter des substances qui empêchent son altération par les produits chimiques et les agents atmosphériques.

* **la chaux (CaO)**

* **la magnésie (MgO)**

* **Le MgO**

* **l'oxyde de zinc (ZnO)**

* **l'oxyde de barium (BaO)**

* **l'oxyde de plomb (PbO)**

* **l'alumine (Al₂O₃).**

I.6.2. Constituants secondaires

Théoriquement, les trois (03) types de constituants précédents suffisent pour donner de bons verres. Toutefois, pour que l'affinage s'effectue assez rapidement, il est nécessaire d'ajouter un affinant. Dans certains cas, nous désirons colorer le verre ou le rendre diffusant de la lumière. Nous devons alors ajouter un colorant et un opacifiant dans la composition de verre.

I.6.2.1. les affinants :

Ceux sont des substances qui se décomposent par chauffage en dégageant un grand volume de gaz qui brasse et homogénéise le verre en fusion.

I.6.2.2. les colorants :

Les matières capables de colorer le verre sont nombreux et variables : métaux, métalloïdes, oxydes, sulfuresetc.

I.6.2.3. Les opacifiants (opalisants) :

Ils colorent le verre en blanc non transparent. Les opalisants les plus usuels sont : les fluorures (CaF_2), la cryolithe (3Na.F.AlF_3).

I.7. Compositions chimiques des verres

On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles (TabI-1)

Tableau I-1 : Les différentes catégories de verres industriels.

Catégorie	Domaine typique de composition	Applications
Sodocalcique	SiO_2 , CaO , Na_2O	Vitrage, Bouteilles
Borosilicate	SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O	Pharmacie, Culinaire
Aluminosilicate	SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3	Fibres de renforcement
Verre au plomb	SiO_2 , PbO , K_2O	Verrerie d'art, Écrans
Silice	SiO_2	Fibres optiques
Zircon	SiO_2 , ZrO_2 , Na_2O	Renforcement du ciment
Bio verres	Na_2O , CaO , SiO_2 , P_2O_5	Médicales
Verres fluorés	ZrF_4 combiné à d'autres fluorures	Fibres optiques de courtes distances
Vitrocéramique	Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2	Culinaires, Optiques
Chalcogénures	S, Se, Te, mélangés à Ge, Si, Sb, As et/ou halogènes	Optiques infrarouge

I.8 .Types de verres industriels [5]**I.8.1 .Verres sodocalciques**

La famille dont l'usage est le plus répandu est la famille sodocalcique. Actuellement, elle représente plus de 90 % des verres produits. Les verres les plus anciens, élaborés au troisième millénaire av. J.-C., en font également partie. La prédominance permanente de

cette famille est naturellement liée aux raisons économiques : faible coût des matières premières et température modérée d'élaboration. Le rôle des oxydes alcalins est de former avec la silice des silicates à bas point de fusion. Mais ils sont solubles dans l'eau. Les silicates de calcium sont bien moins fusibles en revanche, ils ont l'avantage de ne pas être solubles.

Les verres sodocalciques modernes contiennent d'autres oxydes en petites quantités notamment Al_2O_3 qui, à partir de quelques dixièmes de %, améliore sensiblement la résistance à l'eau. Un autre oxyde qu'on trouve toujours dans le verre plat est MgO qui, lorsqu'il remplace partiellement CaO , réduit notablement la température de liquidus. Cela permet de disposer d'un liquide très visqueux dès le début du formage [6].

I.8.2. Les verres au plomb

George Ravenscroft réalisa un verre dénommé flint ou cristal au plomb qui contenait SiO_2 , PbO et K_2O . Il est plus fusible que le verre sodocalcique.. En outre, son indice de réfraction est élevé.

I.8.3. Les verres de borosilicates

L'introduction de B_2O_3 dans la composition des verres améliorerait sensiblement la résistance du verre au choc thermique et aux attaques chimiques.

I.8.4. Les verres d'aluminosilicates

Il a été mis au point le verre « E » pour une application purement électrique.

I.8.5. Les verres à base de zircon

Dans le domaine du bâtiment et des travaux publics, il est apparu particulièrement intéressant de renforcer le ciment par des fibres de verre.

I.8.6. Les verres de phosphates

Les verres de phosphates se caractérisent par leurs propriétés optiques.

I.8.7. La silice

Le verre de silice réunit des qualités exceptionnelles sur le plan de la réfractivité, de la résistance au choc thermique, de la transparence aux rayonnements et de l'inertie chimique.

I.8.8. Les vitrocéramiques

Une vitrocéramique est obtenue par le traitement thermique d'un verre qu'on appelle « verre précurseur ». Ce verre est ainsi transformé en un corps microcristallin.

I.8.9. Les verres fluorés

Pour pouvoir développer des fibres optiques transmettant l'infrarouge, on a exploré le domaine des verres où l'oxygène serait remplacé par le fluor.

I.8.10. Les verres de chalcogénures

Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogènes.

I.8.11. Les verres bioactifs

Ce sont des matériaux qui ont un comportement vis-à-vis des tissus biologiques intermédiaire entre les matériaux résorbables et les matériaux inertes.

I.9.Elaboration du verre

I.9.1. Définition

L'élaboration, c'est l'ensemble des opérations qui assurent la transformation des matières premières vitrifiables en un liquide homogène de viscosité bien déterminée permettant son façonnage.

I.9.2. Matière première

Les matières premières sont des produits naturels ou synthétiques souvent des oxydes (du sable , des carbonates soigneusement choisis, du basalte, du calcaire et la dolomie). Ces matières premières doivent être extrêmement pures et doivent répondre à certaines exigences (granulométrie, l'humidité, seuil d'impureté notamment l'oxyde de fer responsable de la coloration verte) .Elles sont choisies selon la qualité du verre recherchée et la composition vitrifiable varie légèrement d'une usine à une autre.

I.9.3.Porteur de soude

Avant le mélange se composait de sable et de sel issu des cendres végétales ou des cendres. Puis on arriva par le procédé Leblanc à produire industriellement le carbonate de sodium à partir du sel marin. Ce procédé est avéré inefficace, Ernest Solvey produit

le carbonate de sodium par le rôle catalytique de l'ammoniac dans la réaction du chlorure de sodium sur le carbonate de calcium.

I.9.4. Calcin

Le calcin traité et trié est devenu une matière première très importante, son ajout au mélange vitrifiable permet de préserver les ressources et surtout d'abaisser la température de fusion.

I.10. Les étapes d'élaboration du verre [5]

Le procédé de fabrication du verre comporte trois étapes : la fusion, l'affinage, l'homogénéisation et le conditionnement thermique.

I.10.1. Fusion

I.10.1.1. Préparation du mélange vitrifiable

Les différents composants sont tout d'abord pesés individuellement, puis humidifiés (environ 1,2 % H₂O) et mélangés mécaniquement avant d'être dirigés vers un silo d'alimentation des fours de fusion. Ce mélange vitrifiable, est ensuite déposé sur le bain de verre déjà existant, puis porté à environ 1500°C.

I.10.1.2. Décomposition des matières premières

Au cours de la fusion, une masse liquide est obtenue à partir du mélange vitrifiable, sous l'effet de la température, et à partir de 800°C, les carbonates alcalins et alcalino-terreux vont se combiner puis réagir chimiquement avec les grains de sable suivant des réactions des types suivants.

Vers 800°C



Vers 1000°C



Les silicates ainsi formés vont passer dans la phase liquide du bain et participer à la formation du verre. La dolomie se décompose et le calcaire perd son CO₂.



La dissolution de toutes les particules dans le liquide visqueux, rempli de bulle d'air et de gaz indique la fin de la fusion qui correspond à une chaleur de $0,73\text{Kwh.Kg}^{-1}$ pour la composition sodocalcique [7].

I.10.2. Affinage du verre

Cette étape se caractérise par la disparition des bulles de gaz contenues dans la fonte grâce aux affinants et le sulfate qui jouent le rôle d'un agent tensio-actif.

Les quantités importantes de CO_2 formées vont en partie se solubiliser dans le bain de verre et en partie s'éliminer sous formes de bulles gazeuses en mouvement ascensionnel à l'intérieur du bain de verre : c'est la phase d'affinage du verre. Pour accélérer cette phase, souvent longue à cause de la viscosité élevée du verre fondu, une réaction tardive du sulfate de sodium ou calcium se produit.

Vers 1400°C



Ou plus tôt en présence de réducteurs comme le charbon



Avec formation de bulles de SO_2 , pour produire des bulles assez grosses qui vont par coalescence, entraîner les bulles résiduelles de CO_2 . Il est aussi possible d'avoir recours à un boullonnage mécanique, grâce à des tubes (appelés bouillonneurs) placés au fond des fours et alimentés en air.

I.10.3. Réaction d'oxydo-réduction

Les matières premières pendant leur réaction chimique au sein du bain auront :

- soit un pouvoir plutôt oxydant, c'est-à-dire capables de générer de l'oxygène actif
- soit un pouvoir plutôt réducteur, c'est-à-dire capable de consommer de l'oxygène.

Toutes les matières premières peuvent être affectées d'un coefficient oxydo-réducteur (rédox) afin de permettre au verrier de calculer, et donc de gérer, cette propriété lors de la préparation d'un lit de fusion : voici quelques valeurs pour les matières les plus sensibles

Tableau I.2 : Coefficient oxydo-réducteur des matières premières sensibles

Matières oxydantes	Coefficient rédox	Matières réductrices	Coefficient rédox
Na ₂ SO ₄	+ 1,9	Carbone pur	- 19
CaSO ₄ , 2H ₂ O	+ 1,6	Coke	- 16
Na ₂ Cr ₂ O ₇	+ 2,2	Laitier	- 0,3
Concentré de CeO ₂	+ 2,4	Pyrite (FeS)	- 3,4
As ₂ O ₃	+ 2,7	Sulfure de baryum	- 1,1
Fe ₂ O ₃	+ 0,7		

En fin d'élaboration, le verre aura ainsi un pouvoir oxydoréducteur global, mesurable :

- soit directement par une sonde électrochimique : on parlera d'un potentiel oxygène P(O₂)
- soit indirectement par le calcul du rapport Fe²⁺/Fe⁺, ou Fe²⁺/Fe total [6].

I.10.4. Homogénéisation du verre

Pour obtenir une bonne qualité de verre, il est nécessaire d'avoir une phase d'agitation mécanique du bain de verre. Cette opération ne peut se faire que par des courants de convection naturels, générés par l'existence de gradients thermiques à l'intérieur du four et en particulier par les écarts de température entre le fond du four, plus froid et la surface, plus chaude. Cette opération de brassage est indispensable pour homogénéiser le verre en cours d'élaboration, et terminer les opérations de dissolutions des matières premières encore existantes.

I.10.5. Conditionnement thermique (Braise)

Il est indispensable, au cours de cette étape d'abaisser lentement la température du verre afin d'augmenter la viscosité adéquate du liquide pour permettre sa mise en forme et d'éviter les forts gradients de viscosité.

I.11. Fours de fusion

Le four est une enceinte chauffée où s'opère la transformation du mélange vitrifiable en verre. Ces fours comportent des réfractaires de très grande résistance à la corrosion mécanique et chimique par le verre en fusion à 1550°C. Le chauffage peut être assuré par :

- l'énergie électrique à travers des électrodes immergées.
- l'énergie rayonnante de flammes air / fuel lourd, en surface du bain de verre.
- l'énergie rayonnante de flammes air /gaz.
- l'énergie rayonnante de flammes oxy-fuel ou oxy-gaz.

Voici quelques fours utilisés en verrerie et présentés brièvement

I.11.1.Les fours à pots

Ce sont les premiers fours utilisés .Mais aujourd'hui, ils ne sont utilisés que pour la verrerie d'art, pour le flaconnage de luxe ainsi que pour la production de verre antique.

I.11.2.Les fours Siemens (1854)

Ces fours se caractérisent non seulement par l'utilisation d'un gazogène qui transforme par une combustion partielle, le charbon en gaz pour la fusion du verre.

I.11.3.Les fours à brûleurs transversaux

Les plus grands fours modernes de verrerie qui produisent jusqu'à 900 tonnes de verre flotté par jour sont tous de ce type .Ils fournissent un verre de qualité.

I.11.4.Les fours à boucle

Ce type de four à bassin est très utilisé pour élaborer le verre d'emballage.

I.11. 5.Les fours à récupération

Pour les verriers, l'application des fours à récupération concernent la production en faible et moyenne échelle, de verres dont les émanations risqueraient de corroder ou de boucher les empilages des régénérateurs.

I.11.6.Les fours à bassin journalier

Ils sont utilisés de façon cyclique et non en continu .Ils sont employés pour produire des verres différents en quantités limitées (verres laminés de couleur).

I.11.7. Les fours à oxygène

Depuis une dizaine d'années on a vu apparaître ces fours dans lesquels l'air de combustion est remplacé par l'oxygène (l'oxycombustion).

I.11.8. Les fours électriques

Ce sont des fours à bassins.

I.12. Procédés de fabrication du verre

Les matières premières sont pesées, mélangées et, après adjonction de débris de verre, ou calcin, amenées au four pour la fusion. Dans la plupart des verreries modernes, la fusion se fait dans les grands fours de régénération, de récupération ou des fours électriques en matériaux réfractaires et chauffés selon le cas (Figure :I.4)

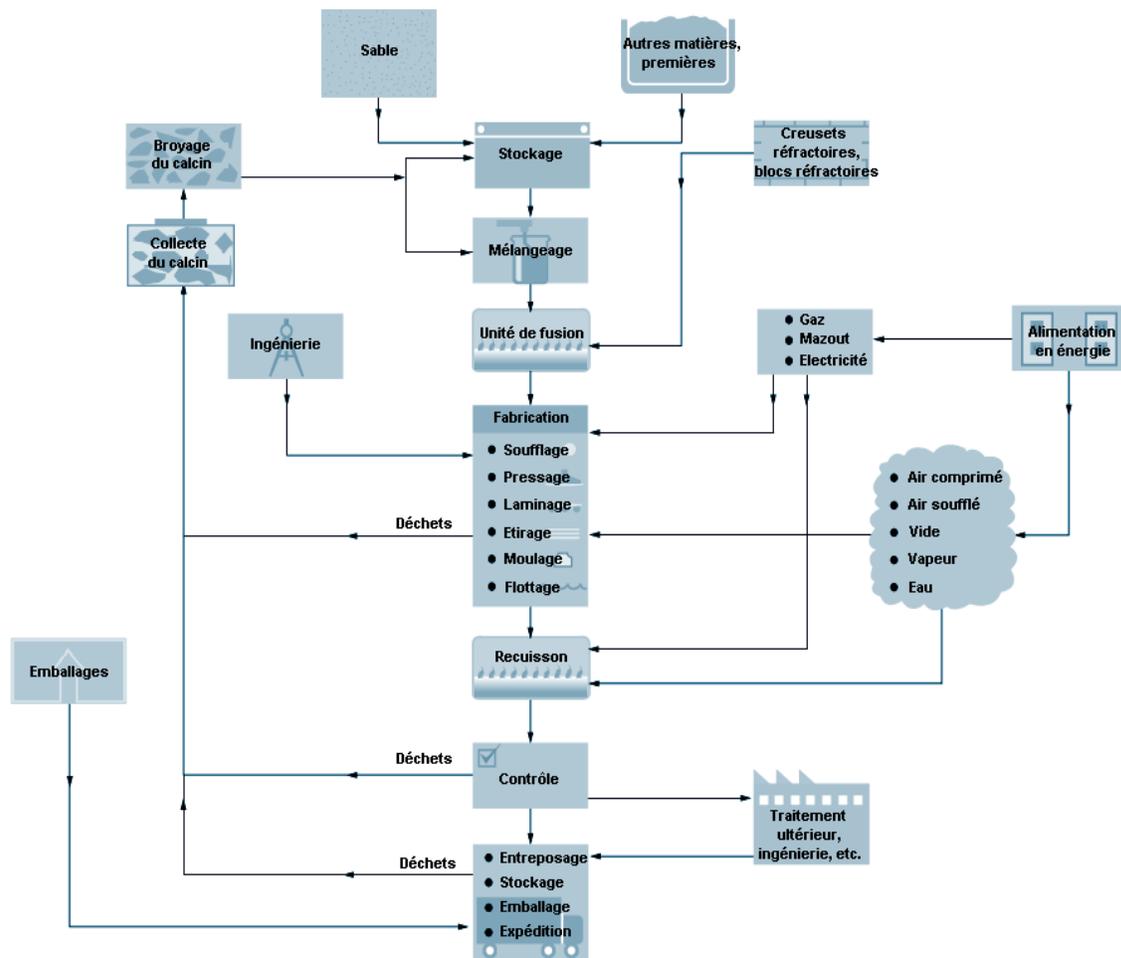


Figure I.4 : Procédés et matériaux intervenant dans la fabrication du verre

I.13. Propriétés du verre

I.13.1. Propriétés mécaniques

I.13.1.1. Masse volumique et dilatabilité

La masse volumique est un moyen de contrôle de production et permet également de préciser le rôle joué par les différents constituants dans les réseaux vitreux.

Sous l'action de la température, les verres subissent des variations dimensionnelles. La dilatation thermique se caractérise par :

- Le coefficient de dilatation linéique
- Le coefficient de dilatation volumique

Où l et v sont respectivement la longueur et le volume de l'éprouvette .Par suite de leur isotropie, on a toujours pour le verre,

I.13.1.2 .Elasticité

Le comportement élastique d'un solide est le plus souvent caractérisé par le module d'élasticité E appelé aussi module de Young et le coefficient de Poisson.

Dans le cas d'une contrainte unidirectionnelle, par exemple une tension. Ces grandeurs prennent un sens très simple (Fig. 2.6). E est le rapport de la contrainte à l'allongement relatif $\Delta L/L$:

$$E = \sigma / \Delta L/L. \quad (\text{I-13-1})$$

E s'exprime, comme la contrainte, en pascals.

Par suite de l'allongement, la section de l'éprouvette diminue. Le coefficient de Poisson μ , nombre sans dimensions, est le rapport de la contraction relative de la dimension transversale à l'allongement relatif dans le sens de la contrainte

$$\mu = \frac{\Delta a/a}{\Delta L/L}. \quad (\text{I-13-2})$$

Le verre, au-dessous de la température de transition vitreuse, a un comportement de solide élastique et fragile.

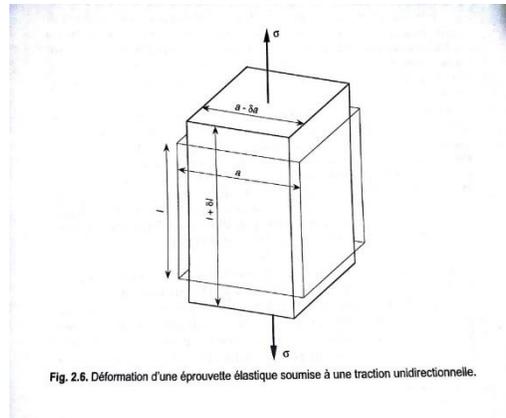


Figure I.5 : Déformation d'une éprouvette élastique soumise à une traction unidirectionnelle.

I.13.1.3. Résistance mécaniques des objets de verre

La résistance mécaniques des objets est déterminée par l'état de la surface de l'objet, c'est-à-dire par les dommages qu'à subit cette surface, au cours de son histoire par suite du contact avec des corps durs.

I.13.2. Propriétés optiques

I.13.2.1. Les frontières de la fenêtre de transparence

La transparence est certainement la propriété du verre la plus connue. Les verres d'oxydes qui ne contiennent pas d'électrons libres laissent passer les rayonnements. Il existe deux mécanismes d'adsorption : Les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premiers limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infra-rouge.

I.13.2-2. Réfraction et réflexion

Lorsqu'un rayon lumineux passe de l'air dans le verre, il est dévié de sa direction, on dit que le verre est plus réfringent que l'air et le phénomène de la déviation a reçu le nom de réfraction. La réfraction obéit à la loi de Descartes

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad (\text{I-13-3})$$

Où n_1 et n_2 sont les deux indices de réfraction .Les angles i_1 et i_2 que fait les deux milieux, avec la normale à la surface de séparation .

Chaque milieu est caractérisé par son indice de réfraction n .

I.13.3. Propriétés chimiques

Dans l'eau, le verre est peu soluble mais si le $\text{pH} \geq 9$, le matériau se dissout totalement.

Dans les solutions aqueuses acides, le verre s'appauvrit en alcalins qui passent facilement en solution. Sous l'action de l'air, les silicates alcalins se combinent avec l'acide carbonique contenu dans l'air pour donner un dépôt blanchâtre à la surface du verre.

I.13.4. Propriétés thermiques

La chaleur massique, la conductivité thermique, la diffusion, la conductivité, la perméabilité aux gaz sont les caractéristiques physiques jouant un rôle dans le transfert de chaleur à travers le verre.

I.13.5. Propriétés électriques

A basse température, le verre est isolant. Lorsqu'on le chauffe suffisamment, il devient conducteur d'électricité. C'est également un bon diélectrique et il résiste bien aux forts champs électriques.

I.13.6. Viscosité

I.13.6.1. Importance de la viscosité

Quel que soit la nature de verre à obtenir ou la méthode de fabrication et de mise en forme, la viscosité joue un rôle essentiel : à la fusion, elle ralentit les réactions, à l'affinage elle freine l'élimination des bulles qui se dégagent à partir de la masse fondue. Lors du façonnage, elle s'oppose aux déformations que nous les gravons au verre et conserve cette forme. Au recuit, elle contrarie les relâchements des tensions internes qui ont pris naissance par refroidissement brusque ou irrégulier au cours du travail et qu'il importe de les faire disparaître pour assurer aux pièces leurs solidités.

1.13.6.2. Evolution de la viscosité en fonction de la température

L'écoulement visqueux d'un liquide est un processus cinétique thermiquement activé. Le processus cinétique de la viscosité (η) est décrit par l'hypothèse de Boltzmann (la loi

$$\text{d'Arrhenius) } \eta = \eta_0 e^{\frac{E_n}{KT}} \quad \text{où} \quad \text{(I-13-4)}$$

-K est la constante de Boltzmann, η_0 est constante,

- E_n est l'énergie d'activation,

-T est la température.

A la température ambiante η est très élevée $\approx 10^{19}$ poises, c'est-à-dire qu'elle représente un corps fragile (voir figure).

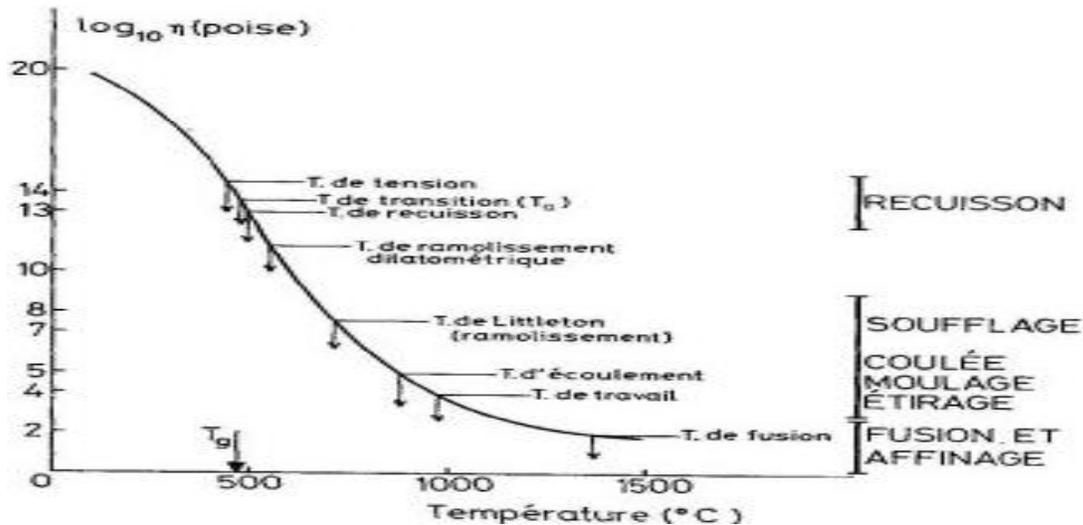


Figure I.6 : évolution de la viscosité en fonction de la température

Lorsque la température augmente η diminue lentement, puis rapidement pour atteindre la température habituelle de fusion (1400-1800°C), une valeur encore relativement élevée d'environ 10^2 poises. A titre de comparaison la viscosité de l'eau à 20°C est 10^{-2} poises.

1.13.6.3. Méthodes de mesure de la viscosité

- a-Viscosimètre à chute de bille.
- b-Viscosimètre à rotation.
- c-Viscosité à allongement de fibre (fil de verre, étirage).

I.14. Conclusion

Le verre est un matériau noble qui exige des matières premières extrêmement pures, ayant une granulométrie bien déterminée. Le mélange vitrifiable doit être soigneusement pesé et mélangé avant de subir la fusion.

La fusion du verre reste une opération coûteuse en énergie et des progrès importants sont encore attendus au niveau de la conduite et de la conception des fours pour en réduire leur consommation énergétique.

Le verre est un matériau que se spécifie par ses propriétés mécaniques, chimiques, thermiques, électriques et notamment optiques.

CHAPITRE II

MATIÈRES PREMIÈRES ET MISE EN
FORME DES VERRES D'AFRICAVER

II .1.Introduction

Pour former du verre, on utilise un ensemble de matières premières solides (appelé mélange vitrifiable) à partir desquelles on va obtenir un liquide en les chauffant. Ce liquide, une fois refroidi et non cristallisé, est le verre.

Pour les verres à usage courant (fenêtre, bouteilles...), le quartz (sable) est le constituant principal du mélange, c'est lui qui formera la matrice du verre final une fois transformé en phase amorphe. On utilise en complément du quartz un fondant comme le carbonate de sodium (Na_2CO_3), qui a pour rôle d'abaisser la température de fusion du quartz et de former un silicaté à 1000°C .

Cependant, pour la plupart des utilisations, un mélange de ces deux seuls matériaux n'est pas satisfaisant puisque le verre produit est soluble à l'eau. On ajoute donc aux matières premières du carbonate de calcium (CaCO_3) afin de fixer le sodium au réseau silicaté et de rendre ainsi le verre non soluble .D'autres constituants comme l'oxyde de fer, de l'alumine, de potassium et de magnésium peuvent être utilisés dans le mélange vitrifiable pour changer les propriétés du verre.

II.2.Matières premières

II.2.1.Sable traité

La matière première principale, utilisée en grande quantité pour la fabrication des verres est le sable quartzueux contenant l'oxyde formateur SiO_2 .C'est un produit minéral, son principal composant est le quartz. Sa qualité est déterminée tout d'abord par sa teneur en oxyde de fer .Le grès transporté d'El Aouana vers l'unité AFRICAVER subit plusieurs opérations mécaniques afin de préparer le minerai à l'enrichissement au point de vue de grosseur et d'autre part ,du point de vue de la libération des grains des minéraux utiles et inutiles constituant le minerai. D'abord, le grès subit un concassage puis un broyage à sec dans un broyeur à barres (il serait préférable de prévoir un appoint d'eau dans le broyeur pour éviter le colmatage. Ensuite, le produit sortant du broyeur est pompé vers un crible par grille statique (criblage humide) .Les particules supérieures à 0,630 sont rejetées par contre les particules inférieures à 0,630 mm sont acheminées vers un classificateur à vis puis vers

une cellule d'attrition puis vers l'hydrocyclone qui alimente seize tables de secousses. Le sable débarrassé des minéraux lourds est pompé vers la section d'essorage et de séchage. Enfin, le sable traité est transporté vers la salle de stockage et d'homogénéisation.

II.2.2. Le carbonate de soude

Le carbonate de soude (natron) est la matière première la plus utilisée pour introduire le Na_2 qui est un oxyde fondant. Il diminue fortement la viscosité du verre fondu, augmente le coefficient de la dilatation ainsi que la conductivité thermique. Il influence défavorablement la résistance mécanique et chimique. Il se trouve dans la nature, il est soluble dans l'eau, blanc, à granulométrie fine, en poudre. Il est hygroscopique.

II.2.3. Calcaire traité, la dolomie traitée

Le calcaire (carbonate de chaux CaCO_3) et la dolomie (carbonate double de magnésium et de chaux : $\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$) servent pour introduire le CaO et le MgO . Le CaO est un oxyde stabilisant. Il se trouve pratiquement dans la composition de tous les verres. L'oxyde de chaux assure la bonne résistance à la traction et à la réflexion, le module d'élasticité et influence favorablement la résistance la dureté du verre. Cependant l'oxyde de magnésium diminue la tendance à la cristallisation et influence favorablement la résistance aux intempéries, phénomène très important en cas de verre plat.

II.2.4. Le sulfate de soude

Le sulfate de soude (Na_2SO_4) est un additif qui facilite la fusion et l'affinage, empêche la formation de la mousse. C'est une poudre blanche, d'une teinte jaune. En contact avec l'humidité sa teinte s'intensifie et des blocs durs se forment. Son minéral se trouve dans la nature est la mirabilite nommée aussi comme sel de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

II.2.5. Le calcin

Le calcin (grosil) représente une très importante matière première verrière de l'industrie verrière. On peut le considérer comme matière première parce que sa

composition chimique est identique à celle du verre fondu mais le calcin n'est pas une partie du mélange vitrifiable. Il n'est pas enfourné avec le mélange vitrifiable, mais séparément. Son utilisation est très économique, elle diminue la consommation en énergie ainsi que celle des matières premières. Le taux du calcin est en général 20-30%



Figure II.1 : calcin de l'entreprise AFRICAVER de Jijel

II.3.Composition chimique des matières premières.

Tableau II.1 : Composition chimique du sable traité.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃
99,41	0,100	0,090	/	/	/	/

Tableau II.2 : Composition chimique de la dolomie traité.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃
0,280	0,060	0,085	30,800	20,250	/	/

Tableau II.3 : Composition chimique du carbonate de Sodium

Na ₂ CO ₃	NaCl	Fe ₂ O ₃	NaHCO ₃
99,560	0,140	/	0,100

Tableau II.4 : Composition chimique du calcaire traité.

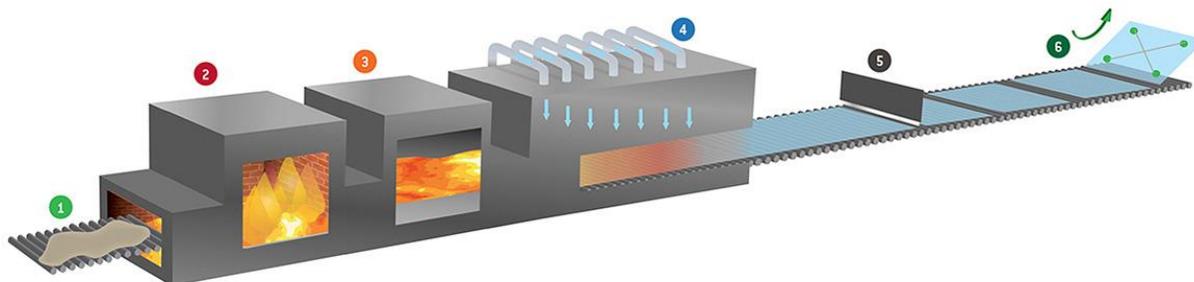
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃
0,160	0,120	0,050	54,250	0,250	/	/

Tableau II.5 : Composition chimique de sulfate de Sodium.

NaSO ₄	NaCl	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ CO ₃
99,710	0,023	/	/	/	0,031

II.4.Procédé de mise en forme des verres***Verre float****Figure II.2 : verre float**

Le float est un verre plat, recuit, transparent, clair ou coloré, dont les deux faces sont planes et parallèles .Il est fabriqué grâce au procédé appelé FLOAT GLASS [7]. Ce procédé consiste à faire couler du verre en fusion (pâteux) sur un bain d'étain lui-même en fusion. Il fut mis au point par Alistair Pilkington en 1952 [8]. La quasi-totalité du verre plat est fabriqué selon ce procédé. Il existe dans le monde 200 installations de float en activité. Les étapes se suivent comme suit illustrées par la figure II.3

**Figure II.3 : Le procédé Float [7].**

II.4.1. Procédé de mise en forme du verre float

II.4.1.1. Etapes de fabrication du verre float

La mise en forme du verre float obéit aux étapes suivantes :

- Un mélange automatisé des matières premières (MP) (sable + soude + chaux + divers)
- Fusion à 1550°C + affinage du mélange.
- Flottage du verre sur un bain d'étain en fusion.
- Dépôt éventuel d'oxydes métalliques en poudre (couches).
- Recuisson du verre (refroidissement lent).
- Découpe automatique et stockage des plateaux de verre.

Ces étapes sont énumérées dans le tableau II-6.

Tableau II.6 : Etapes de fabrication du verre Float [7].

1. Matières premières	2. Le four	3. Flottage	4. dépôt	5 recuisson	6. Découpe
Stockées dans des silos séparés, les matières premières (le sable, la soude, le calcaire et la dolomie) sont chacune pesées avant d'être mélangées puis déversées avec le groisil dans la trémie d'enfournement. Ces opérations sont entièrement automatisées	Introduites dans le four, elles sont fondues à une température de 1550 ° C sous l'effet des flammes. Au cours de sa fusion, le mélange vitrifiable s'écoule lentement dans le four où il sera lentement affiné.	A la sortie du four, le verre fondu est déversé sur un bain d'étain liquide où la feuille de verre se forme par "flottage". D'une extrémité à l'autre de ce bain, la température du verre et de l'étain se réduira lentement de 1100°C à 600°C.	Les couches d'oxydes métalliques sont déposées sur le ruban de verre chaud. Les produits de réaction sont aspirés par des hottes d'épuration. Les rouleaux d'impression sont actionnés	À la sortie du bain d'étain, un ruban continu de verre s'est formé, qu'entraîne un convoyeur à rouleaux dans le tunnel de recuisson. Le verre y subit un refroidissement progressif et contrôlé	Après recuisson, le ruban de verre est inspecté par laser optique et automatiquement découpé en feuilles de grandes dimensions (6x3.21m)., puis disposées par des empileuses sur les chevalets.

II.4.1.2. Caractéristiques du verre float

Tableau II.7: caractéristiques du verre float

Densité	2 500 kg/m ³
Rigidité	Élevée ; 69 000 MPa
Limite d'élasticité	Très élevée ; 3 600 MPa
Résistance aux chocs	Faible
Coefficient de dilatation	linéaire de 0,5 à $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Conductibilité thermique	1 W/m/°C

II.4.2. Procédé de mise en forme du verre imprimé

*Verre imprimé

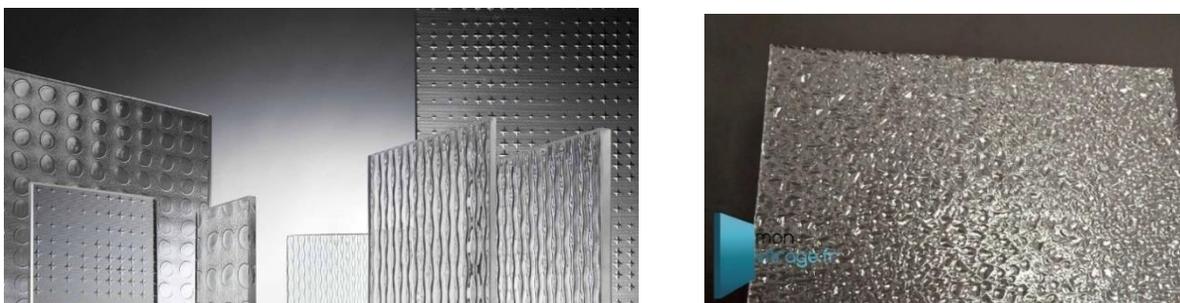


Figure II.4 : Le verre imprimé

Un **verre imprimé** est un verre plat qui présente au moins une face gravée. Le principal objectif est de protéger des regards indésirables tout en laissant pénétrer la lumière. Il est fabriqué sous forme de feuilles. Il est principalement utilisé pour la fabrication des vitres et des miroirs. Les verres plats, constituent avec les verres creux, les fibres de verre et les verres cellulaires, les principales familles de verre. Le verre plat constitue une bonne part de la production industrielle verrière au XXI^e siècle.

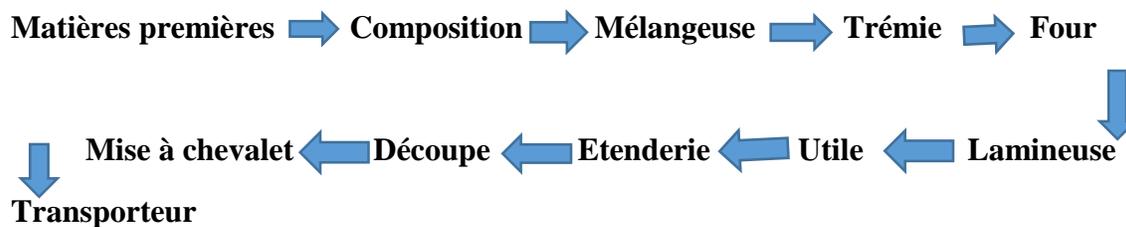
II.4.2.1. Préparation du mélange vitrifiable du verre imprimé

Les différents composants sont tout d'abord pesés individuellement et mélangés mécaniquement avant d'être dirigés vers un silo d'alimentation des fours de fusion. Ce mélange vitrifiable, est ensuite déposé sur le bain de verre déjà existant, à la demande et en fonction de la tirée du four, puis porté à environ 1500°C.

Tableau II.8 : Mélange vitrifiable du verre imprimé

Matières premières	Sable	Carbonate de calcium	Dolomie	Calcaire	Sulfate de sodium	Calcin
Poids(Kg)	340 Kg	100 Kg	65 Kg	45 Kg	4.80 Kg	200 Kg

II.4.2.2. Etapes de fabrication du verre imprimé



*Procédé de fabrication du verre imprimé

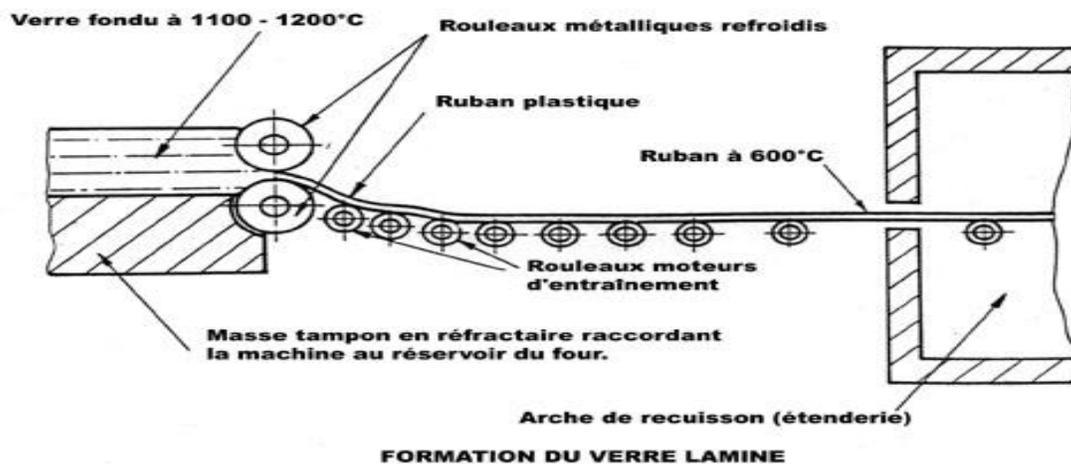


Figure II.5 : Procédé de fabrication du verre imprimé

II.4.2.3. Propriétés

Le verre imprimé est plus ou moins translucides en fonction du dessin et de la teinte choisie. Il peut être aussi trempé, feuilleté ou armé.

II.4.3. Procédé de mise en forme du verre photovoltaïque

* Le verre photovoltaïque



Figure II.6 : Le verre photovoltaïque

Les « vitrages photovoltaïques », « verres photovoltaïques » ou « verrières photovoltaïques » sont des matériaux et dispositifs utilisant des panneaux solaires dit photovoltaïque pouvant être plus ou moins transparent ou coloré.

Ce verre permet de produire de l'électricité à partir d'une partie du spectre visible ou non visible de la lumière solaire. Ces techniques sont encore émergentes.

Le procédé de fabrication et de mise en forme de ce type de verre est le même que celui du verre imprimé sauf que le cylindre imprimant est un peu différent.

Il est obtenu par compression continue au passage entre deux cylindres contrarotatifs appelés laminoir.



Figure II.7 : laminage de verre photovoltaïque

II.5. Composition chimique des verres utilisés

Les compositions chimiques des trois verres utilisés dans ce travail sont effectuées par la fluorescence des rayons X au laboratoire de centre d'étude et de services

technologiques de l'industrie des matériaux de construction à Boumerdès sur la demande d'AFRICAVER.

Tableau II.9 : Composition chimique des verres imprimé, float et photovoltaïque

Oxyde	Verre imprimé (Jijel)	Verre float (MFG)	Verre photovoltaïque (Turquie)
BaO	0,003	0,001	-
Cr ₂ O ₃	0,017	-	-
Fe ₂ O ₃	0,083	0,08	0,03
K ₂ O	0,041	0,53	-
SO ₃	0,187	0,16	0,28
MnO	0,010	-	-
NiO	0,09	0,001	-
PbO	0,008	0,003	-
TiO ₂	0,063	0,02	-
CaO	9,658	8,62	9,8
SiO ₂	72,587	71,72	72,10
Na ₂ O	14,267	13,59	13,40
MgO	3,640	4,24	3,00
Al ₂ O ₃	0,129	0,97	0,5
ZnO	0,009	0,001	0,006
Total	100.792	99.936	99.116

Calcul du rapport Al₂O₃/Na₂O

Le calcul de ce paramètre possède une importance particulière, parce qu'il nous permis de prédire la corrosion ou la durabilité chimique de chaque type de verre à partir de sa composition chimique.

*Pour le verre imprimé

$R = \frac{m}{M}$, où m est la masse (g) de constituant (i) et M sa masse molaire.

$$R_{\text{imprimé}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = \frac{0,129/101,964}{14,267/61,98} = 0,0055 \quad (\text{II-1})$$

De la même façon on calcule R pour les deux autres types de verres.

$$R_{\text{photovoltaïque}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 0,0226 \quad (\text{II-2})$$

$$R_{\text{float}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 0,0432 \quad (\text{II-3})$$

A partir des résultats issus du calcul, on remarque que les trois types de verre ont tous un rapport molaire $R = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} < 1$. Donc, les trois types de verres sont susceptibles au phénomène de lixiviation par les produits chimiques et les agents atmosphériques.

Mais, est ce que tous les verres sont corrodés de la même façon ?

Pour répondre à cette question, on compare ce paramètre dans les trois types de verre.

On trouve: $R_{\text{float}} > R_{\text{photovoltaïque}} > R_{\text{imprimé}}$. Le verre imprimé est le plus attaqué par les produits chimiques et les agents atmosphériques. En deuxième position, c'est le verre photovoltaïque, puis le verre float qui s'avère le plus résistant

II.6. Conclusion

Le verre float, le verre imprimé et le verre photovoltaïque sont des matériaux de compositions chimiques proches mais leurs procédés de production sont différents en particulier celui du verre float.

Théoriquement, le verre imprimé est le verre le moins stable chimiquement, suivi par le verre photovoltaïque par contre le verre float présente une grande résistance chimique aux différentes agressions extérieures (l'humidité, les produits chimiques et l'eau) par rapport aux deux autres types de verre.

Ces matériaux se caractérisent par des propriétés spécifiques qui les différencient des autres matériaux (bois, polymère, métaux.....) et qui font d'eux des matériaux de l'avenir notamment les verres photovoltaïques qui fleurissent un peu partout dans le monde.

CHAPITRE III

DURABILITÉ CHIMIQUE

ET

PHÉNOMÈNE DE LIXIVIATION

III.1.Introduction

Depuis sa découverte, le verre a été considéré comme un matériau stable chimiquement jusqu'au jour où LAVOISIER a démontré pour la première fois que le verre n'est pas un matériau inerte .En effet lors de son trempage dans des solutions aqueuses, un grand nombre de réactions ont lieu, mais leurs cinétiques sont si lentes et les seuils de solubilité sont si faibles que les verres se montrent infiniment résistants[5]

III.2.Définition de la durabilité chimique

La durabilité chimique correspond à la résistance à la corrosion produite par l'eau, les atmosphères et les agents chimiques. C'est une propriété importante c'est pourquoi plusieurs publications tentent d'établir les mécanismes qui régissent l'attaque d'un verre par une solution [5].

III.3. Définition de la corrosion

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (le dioxygène et le cation H^+ en majorité).Elle peut se combiner avec les effets mécaniques et donner de la corrosion sous contrainte et de la fatigue-corrosion ; de même, elle intervient dans certaines formes d'usure des surfaces dont les causes sont à la fois physicochimiques et mécaniques. Il existe deux types de corrosion

III.3.1.Corrosion sèche

C'est la corrosion en l'absence totale d'eau .Elle se fait, généralement, à température élevée.

III.3-2.Corrosion humide

Elle peut se faire à température ordinaire.

III.4.Définition de la lixiviation

La lixiviation (du latin *lixivium*: lessive) désigne dans le domaine de la chimie, de la pharmacie ou des sciences du sol, toutes les techniques d'extraction de produits solubles par un solvant, et notamment par l'eau circulant dans le sol ou dans un substrat contenant des produits toxiques.

III.5.Mécanismes d'altération

L'hydratation, l'hydrolyse, l'échange ionique et la condensation sont les principaux mécanismes qui ont été proposés pour expliquer la corrosion du verre. La succession de ces réactions dans le temps n'est pas très bien connue. Certaines même sont contradictoires.

III.5.1.Hydratation

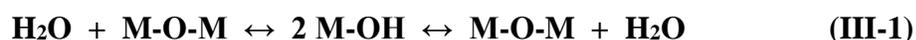
Le caractère non-linéaire de la dissolution d'un verre avec le temps t , indique qu'une étape de diffusion moléculaire de l'eau à l'intérieur du verre doit précéder la rupture des liaisons siloxanes [9]. L'eau qui pénètre dans un verre par diffusion des molécules H_2O à travers les oxygènes de la structure, sans rupture de liaison, constitue le phénomène d'hydratation. L'eau pourrait ainsi diffuser dans le verre sur plusieurs distances moléculaires, avant de réagir avec les liaisons siloxanes. La diffusion de l'eau dans le verre se traduit par un gradient de concentration, qui s'étend dans le verre jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint [9]. Alors, la vitesse de pénétration du front de diffusion est égale à la vitesse de dissolution de l'interface eau / verre.

III.5.2. Hydrolyse

La structure du verre n'est pas conservée car l'eau réagit avec un lien métal - oxygène pour former un groupe hydroxyle. Deux groupes hydroxyles peuvent ensuite condenser pour créer une nouvelle liaison M-O-M ce qui contribue à modifier davantage la structure du verre.

(1)

(2)



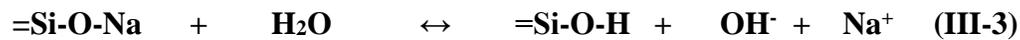
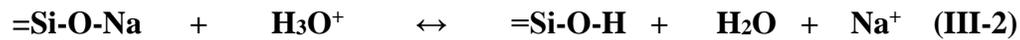
La réaction de recondensation (2) n'est pas totalement réversible. La surface du verre est donc constituée de groupes hydroxyles et d'une majorité de liaisons siloxanes [10].

III-5-3. Echange ionique

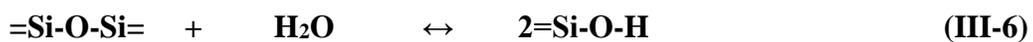
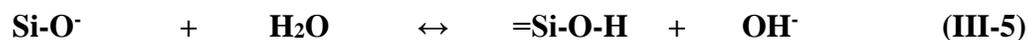
Plusieurs réactions ont été proposées pour rendre compte de la diffusion des ions alcalins au cours de la lixiviation. Nombreuses sont celles qui sont sujettes à controverse aujourd'hui.

***Hypothèse actuelle :**

On suppose aujourd'hui que les deux réactions, inter diffusion de $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{Na}^+$ et diffusion d'eau moléculaire s'effectuent en parallèle [11-12-13] :



L'ion hydroxyle OH^- libéré au cours de la deuxième réaction, attaque les liaisons siloxanes :



La réaction (c-1) occasionne des changements structuraux dans le verre désalcalinisé, où auraient lieu également des réactions de condensation.

L'équation (c), bilan de (c-1) et (c-2), correspond à la destruction de la couche désalcalinisée.

- Une partie de la silice est extraite de la couche sous forme d'acide silicique.
- le front d'attaque entre cette couche et le verre sain pénètre graduellement vers l'intérieur. Ces réactions permettent de construire des édifices structuraux de plus faible énergie que ceux constitutifs du verre sain.

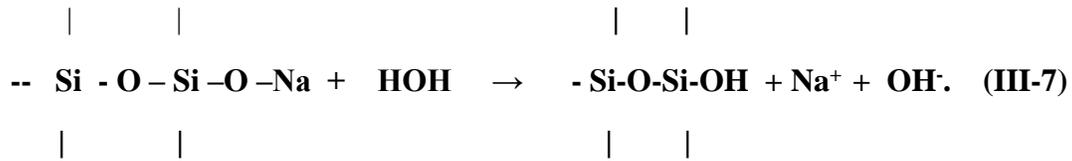
III.6.Comportement des verres vis-à-vis de l'eau

Les verres de silicates sont les sels d'un acide faible et de bases fortes Ils peuvent donc subir une réaction d'hydrolyse appelée lixiviation.

Quand un verre silicaté est en contact avec une solution aqueuse, non seulement des modifications de composition et de structure se produisent à sa surface mais aussi la composition de la solution et son pH.

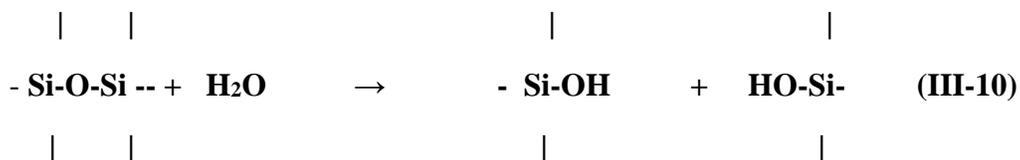
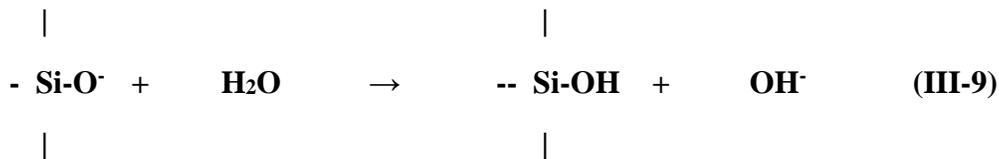
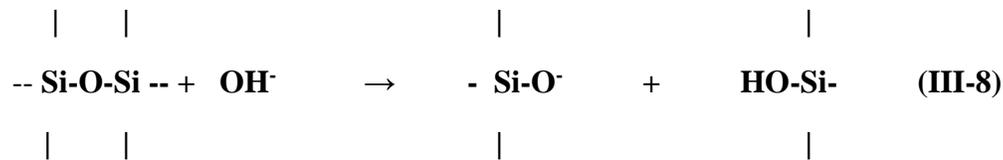
Pour un verre silico-sodo-calcique, la corrosion se déroule en deux étapes :

- Une phase initiale qui consiste en un échange ionique entre les ions de calcium et de sodium du verre et les ions hydrogène ou hydronium (à basse température) de la solution alors que Na^+ et OH^- passent dans la solution.



Si la concentration de l'ion OH^- est faible dans l'eau tel que le verre de vitrage sous la pluie, la réaction n'est pas nuisible, le réseau n'est pas altéré et par conséquent le verre préserve sa transparence. Par contre, dans le cas d'une attaque dans un bain non renouvelé, le pH de la solution augmente rapidement et conduit à la deuxième étape.

- Pour une concentration élevée en ion OH^- , c'est-à-dire pour des $\text{pH} > 9$, les ions OH^- coupent les liaisons « formateur du réseau-oxygène pontant » qui constituent le squelette du verre et conduisent à une dissolution totale du matériau suivant la réaction :



A pH neutre, ces deux mécanismes se produisent successivement.

Après un contact prolongé avec l'eau, la surface du verre est constituée de plusieurs zones :

- La zone intérieure est le verre non modifié

- La zone où le réseau vitreux n'est pas altéré mais les cations sont partiellement substitués par des ions hydroniums ou les protons.
- Plus près de la surface, l'hydrolyse partielle du réseau conduit à une structure ouverte pareil à un gel, dans laquelle les molécules d'eau peuvent pénétrer.
- A la surface, formation d'une couche de précipités amorphes ou cristallins.

La corrosion du verre dépend de sa composition et du pH de la solution. Si le pH est inférieur à 7, l'attaque du réseau ne se produit pas si le verre ne contient pas d'ions modificateurs. L'eau a un effet chimique négligeable. La durabilité chute avec la présence d'alcalins. Pour pallier à ce problème, on introduit les alcalino-terreux dans la composition du verre. Ceux-ci permettent la précipitation des silicates alcalino-terreux sur la surface du verre et qui jouent le rôle de barrière pour les éléments hydrolysables.

III.7. Comportement des verres vis-à-vis des solutions aqueuses acides

Ces solutions sont caractérisées par la présence d'ions H^+ . Selon Scholze [14], les réactions entre l'ion H^+ et le réseau « acide » peuvent être d'abord négligées puisque les constituants sont insérés si fortement qu'il n'existe pratiquement aucune possibilité de migration dans le réseau. Par contre les modificateurs de réseau peuvent passer facilement dans la solution. Cependant, dans cette diffusion, la condition d'électroneutralité doit être remplie. Cela peut avoir lieu à l'intérieur du verre par migration des cations en sens inverse tandis qu'à l'interface verre – solution, l'ion H^+ peut remplacer le modificateur de réseau. Il se produit ainsi un échange ionique, dans lequel le verre s'appauvrit en alcalins. Ces derniers passent facilement en solution [15].

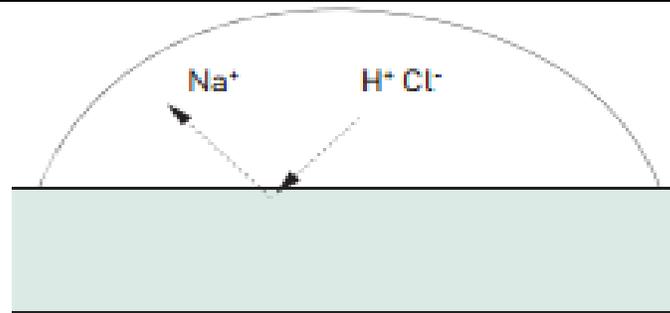


Figure III.1 : Echange ionique en milieu acide

III.8. Comportement des verres vis-à-vis des solutions alcalines

Les ions hydroxydes mènent à la rupture des liaisons Si-O et par conséquent à la formation d'anions silicatés solubles :



Il y a une véritable réaction chimique qui peut conduire à la dissolution complète du verre.



Figure III.2 : Dissolution du verre en milieu basique

III.9. Attaque par un sel ou une solution inorganique

Scholze cite différents comportements qui montrent le changement du taux de corrosion en présence de sels ou de solutions inorganiques :

- Augmentation du taux de corrosion par augmentation de la dissolution du réseau de silice (solution riche en alcalins).
- Echange ionique à la surface du verre avec les solutions contenant des cations différents de ceux du verre et vis versa.
- Formation d'une couche protectrice qui entraîne la chute du taux de corrosion.

III.10.Effet de la solubilité sur la corrosion

Grambow [16], Wallace et Wicks [17] montrent que le procédé de corrosion passe par trois étapes :

- Diffusion : Les alcalins et les alcalino-terreux diffusent dans la solution remplacés par les ions hydronium.
- Dissolution : Les liaisons Si-O-Si sont brisées par l'hydrogène infiltré nouvellement dans la surface du verre.
- Saturation : Les ions métalliques se déposent sur la surface du verre sous forme complexée ou se précipitent sous forme colloïdale dans la solution lorsque leur concentration dépasse la limite de la solubilité.

Il a été démontré que la réaction de solubilité se limite à la couche de solution immédiatement en contact avec le verre autrement dit, elle se produit dans le film au cours de développement fig (III-3). Ce dernier se forme en cinq étapes :

- a- Les alcalins et les ions mobiles migrent dans la couche de solution adjacente au verre, remplacés par H^+ , laissant un excès de OH^- dans cette couche limite.
- b- Les hydroxydes attaquent le réseau vitreux en produisant une forte concentration en divers hydroxydes dans la couche limite.
- c- Les hydroxydes se combinent et précipitent sur la surface du verre.
- d- A la suite de la destruction du réseau vitreux l'acide silicique est consommé pour la formation du film par contre les autres hydroxydes et autres espèces non consommés diffusent dans la solution.
- e- La concentration en silicium dans la solution est nettement inférieure à celle de la couche limite c'est pourquoi d'autres réactions de solubilité vont contrôler la solubilité des ions métalliques.

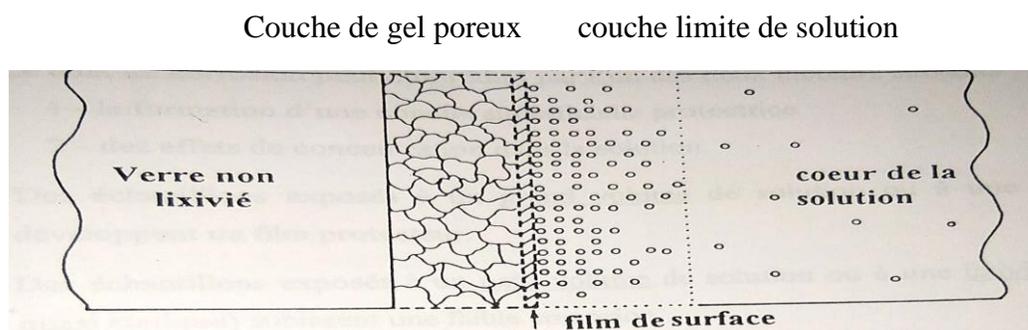


Figure III.3 : Schématisation de la couche de solution limite d'après [18]

III.11. Facteurs agissant sur la corrosion des verres

La composition chimique des verres, la température et le pH de la solution (lixiviée) sont les principaux paramètres qui conditionnent la corrosion des verres :

III.11.1. Composition des verres

Plus la concentration des éléments formateurs de réseau est élevée, en particulier SiO_2 et Al_2O_3 , plus le verre est résistant. En effet, le réseau vitreux résiduel, après la première attaque (désalcalinisation), sera plus compact (donc plus imperméable) que la quantité est grande [19-20-21].

- Les verres de silice pure sont résistants et donnent des surfaces de réaction extrêmement fines. Les compositions de la surface et du verre à cœur sont identiques.
- L'alumine même en faible quantité renforce considérablement la résistance à la lixiviation
- Les modificateurs du réseau (les alcalins) diminuent la résistance du verre.
- L'ajout de calcium provoque une baisse de la mobilité des autres ions. Subséquemment, il donne une meilleure résistance chimique du verre.
- La présence de plusieurs cations polyvalents en faible concentration dans la solution aqueuse retarde la dissolution du réseau vitreux.

- Les oxydes à valences multiples, en particulier Fe, Zn et Zr, sont des éléments qui améliorent la tenue du matériau en constituant à sa surface, une couche de passivation qui ralentit la cinétique de la réaction.
- En présence de Mg ou Al, la formation des groupes Mg-silices ou d'aluminosilicates à la surface entraîne une diminution du taux de la dissolution.

III.11.2.Température

La quantité d'alcalin extraite du verre à un temps donné croît avec l'augmentation de la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$K = A \cdot \exp(-E_a / R \cdot T) \quad \text{(III-12)}$$

Où :

A - Facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence).

R – Constante des gaz parfait.

T - Température absolue.

E_a -Energie d'activation.

L'énergie d'activation de diffusion des ions Na^+ , E_a est de l'ordre de 80Kj/mol pour de nombreux verres. Cela signifie qu'un saut de 20°C dans le domaine de 0 à 100°C se traduit par une multiplication par dix de la quantité de sodium relâché. C'est un moyen permettant de se placer en conditions de saturation, d'accélérer la corrosion, de voir s'il y a formation de couches protectrices.

La température a une forte influence sur les éléments intermédiaires (Si, Al ...). Les éléments tels que le fer, le calcium, le zirconium en sont peu affectés.

A partir de 300°C, l'altération du verre augmente brutalement. A cette température, on a une véritable transformation du verre, l'eau qui y pénètre joue un rôle minéralisateur et provoque la cristallisation de toutes les espèces.

III.11.3.Influence du pH

En milieu acide, le mécanisme prépondérant est la dissolution sélective. La couche de surface est constituée d'un réseau hydraté après extraction préférentielle d'alcalins. Mais les rapports molaires en formateurs sont identiques à ceux du verre sain. En

revanche, en milieu basique, le pH a un rôle sur le mécanisme de dissolution. En effet, en dessous de $\text{pH} = 8$, à une température ambiante, la silice se dissout à une vitesse très modérée. Lorsque le pH augmente de 8 à 14, la vitesse augmente de plusieurs ordres de grandeur. Cet accroissement est lié à l'augmentation de la concentration en OH^- en solution et de la grande solubilité de la silice à pH élevé due à la formation d'anions silicates [10]. En général, la partie cristallisée de la couche formée en milieu basique provient de la réprécipitation d'espèces aqueuses et ce phénomène dépend énormément de la composition du verre étudié.

III.11.4. Rapport de la surface exposée sur le volume du lixiviat (S/V)

L'augmentation du rapport S/V (surface du verre exposée à la corrosion sur le volume de la solution lixivante) est accompagnée de l'augmentation de la concentration en acide silicique dans la solution.

L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage montre qu'un rapport S/V faible donne une épaisseur de gel grande, un rapport S/V grand donne une épaisseur de gel petite. Plus S/V est grand, plus on accélère la dissolution de la matrice vitreuse.

III.12. Mode de lixiviation

Il existe deux modes de lixiviation : le mode statique et le mode dynamique.

* Le mode statique consiste à laisser l'échantillon baigner en permanence dans la même solution.

* Le mode dynamique permet de renouveler la solution périodiquement ou de manière continue.

En mode statique, la quantité de silice dissoute augmente à cause de l'élévation du pH du lixiviat.

III.13. Cinétique de dissolution

Deux périodes caractérisent l'étude de la cinétique de corrosion des verres au cours du temps :

- L'évolution en racine carrée du temps correspond à une attaque contrôlée par la diffusion.

- L'évolution en t correspondant à une dissolution gouvernée par l'interface.

L'équation empirique qui traduit la cinétique de corrosion des verres simples est :

$$Q = a t^{1/2} + b t \quad \text{(III-13)}$$

Q : quantité de matière lixiviée.

t : temps.

a et b : constantes

III.14. Conclusion

La durabilité des verres vis-à-vis des solutions aqueuses est seulement apparente. Leurs zones superficielles en interaction avec les solutions aqueuses, appelées couches hydrolysées ou couches d'altération ou encore de corrosion, sont perturbées. Selon les différents paramètres, elles vont s'appauvrir, se dissoudre, s'enrichir ou former un film protecteur et par conséquent changer de composition et de structure.

A pH neutre, les deux mécanismes (échange ionique et dissolution) se produisent successivement.

En milieu acide, le mécanisme prépondérant est l'échange protonique.

En milieu basique, le mécanisme prépondérant est la dissolution.

La présence d'alcalins (en particulier Na^+) en faible concentration dans la solution favorise le phénomène de la dissolution par destruction du réseau.

Les interactions qui interviennent lors du trempage du verre float, imprimé ou photovoltaïque dans une solution acide, basique ou neutre font l'objet de mon travail.

CHAPITRE IV

TECHNIQUES

DE CARACTERISATION

IV.1. Introduction

On distingue plusieurs moyens de caractérisation de corrosion des verres. Les techniques expérimentales disponibles utilisées dans l'élaboration de mon projet sont les suivantes :

- Perte de masse
- Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).
- Spectroscopie infrarouge.
- UV-Visible.
- Microscope optique.

IV. 2. Analyse thermique

Il existe plusieurs techniques d'analyses thermiques : l'analyse thermogravimétrique (TG, ATG) qui mesure la perte de masse, l'analyse thermique différentielle (ATD) qui mesure la différence de température, l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) qui mesure la quantité de chaleur et l'analyse thermomécanique (ATM) qui mesure la dimension .Ces méthodes d'analyses combinées entre elles peuvent fournir plusieurs informations sur les matériaux analysés

IV.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La méthode la plus connue et utilisée dans les laboratoires de recherche et dans l'industrie est la calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry, DSC en anglais).Le système est différentiel avec une cellule échantillon et une cellule référence, et une rampe de température est effectuée au niveau de ces deux cellules [22-23].

L'analyse calorimétrique différentielle, appelée(DSC), est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur. Elle permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g),la température de cristallisation, ou la température de fusion . On présente généralement le résultat d'une DSC sous la forme d'un graphique montrant le flux de chaleur en fonction de la température(ou du temps).

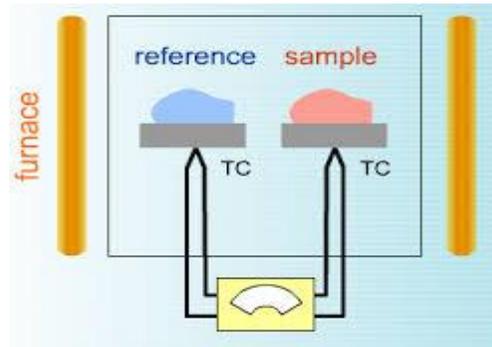


Figure IV.1 : Schéma de principe de la DSC

IV.2.2. Protocole expérimental

- Placer l'échantillon dans l'un des deux récipients.
- Chauffer à une température de 800°C et à une vitesse de 10°C/min.
- Maintenir la température de la chauffe pendant 10min (isotherme).
- Refroidir jusqu'à 20°C à une vitesse de 40°C/min.
- Maintenir la température de refroidissement pendant 10min.

IV.3. Spectroscopie infrarouge

IV.3.1. Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie¹. Le spectre électromagnétique s'étend théoriquement de zéro à l'infini en fréquence (ou en longueur d'onde), de façon continue.

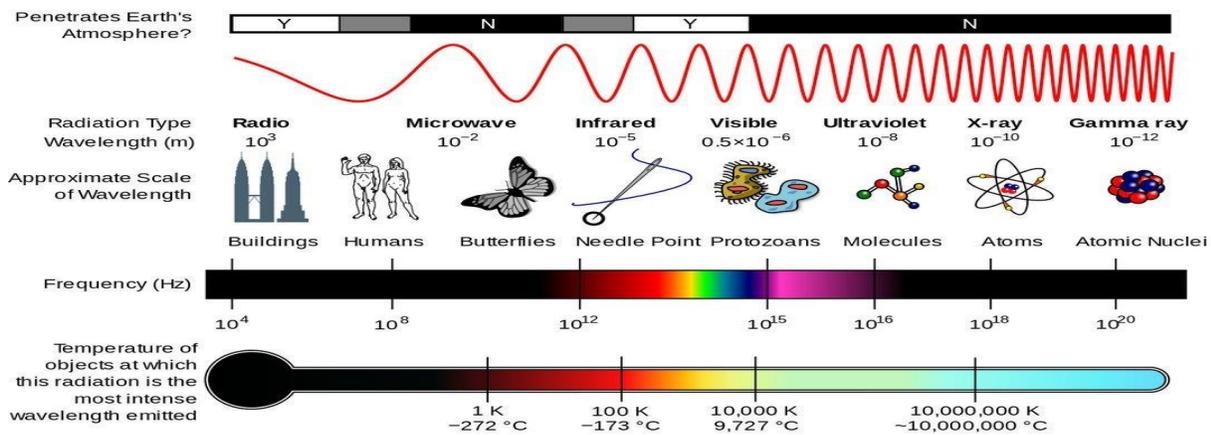


Figure IV.2 : Spectre électromagnétique

IV.3.2.Spectroscopie infrarouge



Figure IV.3 : Un spectromètre infrarouge.

IV.3.2.1.Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

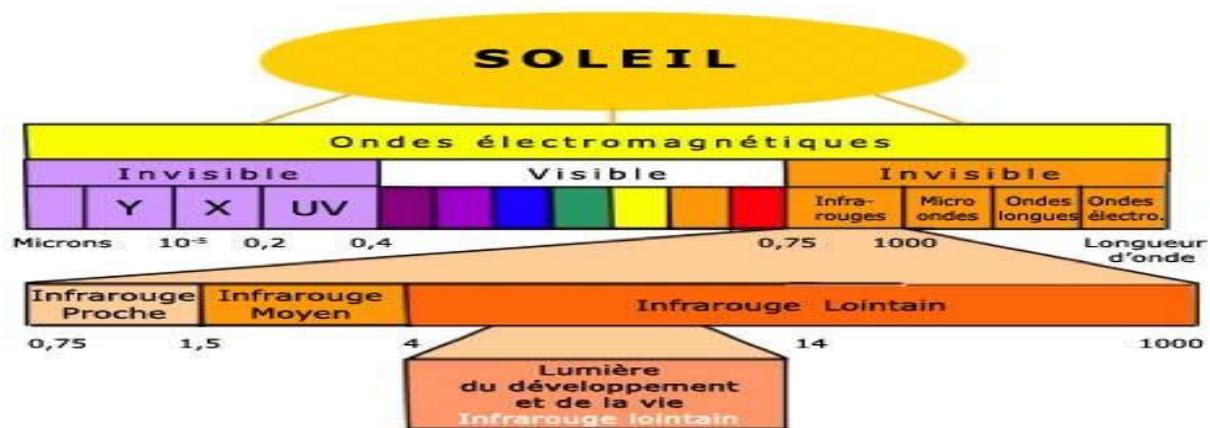


Figure IV.4 : Spectroscopie infrarouge

Elle exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la

quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon

IV.3.2.2. Absorption / Transmittance dans l'infrarouge

Dans l'infrarouge, ou IR, les phénomènes physiques entraînant une chute de transmission sont différents. Lorsqu'une molécule reçoit une quantité d'énergie donnée, elle se met à vibrer selon différents modes correspondants à des mouvements périodiques des atomes de la molécule ; chaque fréquence associée à l'énergie du mode de vibration de la molécule est absorbée.

Dans un verre de silice, la liaison Si-O possède deux modes de vibration principaux, la rotation et l'élongation.

Les verres sont partiellement transparents dans l'infrarouge.

L'humidité de verre influence fortement la courbe de transmission des verres dans la région de 2,9 μm à 4,2 μm .

Lors des mesures en transmission, on mesure la quantité d'énergie I sortant de l'échantillon par rapport à la quantité d'énergie initiale I_0 du faisceau IR. On définit ainsi le facteur de transmission T par :

$$T = I/I_0 \quad (\text{IV-1})$$

On définit le pourcentage de transmission par :

$$T\% = 100 \cdot I/I_0 \quad (\text{IV-2})$$

La transmittance peut être convertie en temps réel en absorbance par tous les instruments FTIR selon la relation suivante :

$$A = \log(I/I_0) = \log(T) \quad (\text{IV-3})$$

IV.3.2.3.Préparation des échantillons

Les échantillons solides peuvent être préparés de quatre manières majeures. La première d'entre elles est de broyer l'échantillon avec un agent liant dans un mortier avec un pilon. Un film mince de ce broyat est appliqué sur les plaques et mesuré.

La deuxième méthode consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

La troisième technique est dite de déposition de film

La quatrième méthode est l'utilisation de la microtomie .

IV.3.2.4.Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, en anglais Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle.

IV.3.2.5.Modes de vibration

On peut considérer qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans la molécule :

- * les vibrations de valence ou d'élongation : vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison (symétrique ou asymétrique).
- * les vibrations de déformation angulaire : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie (symétrique ou asymétrique).

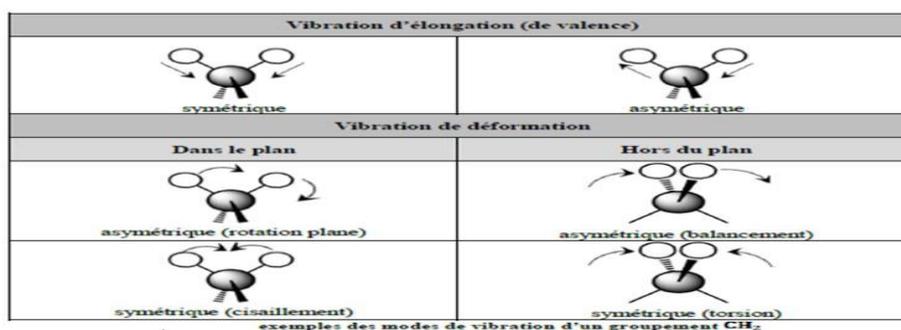


Figure IV.5 : Modes de vibration d'un groupement CH₂

IV.4.Spectroscopie UV-visible

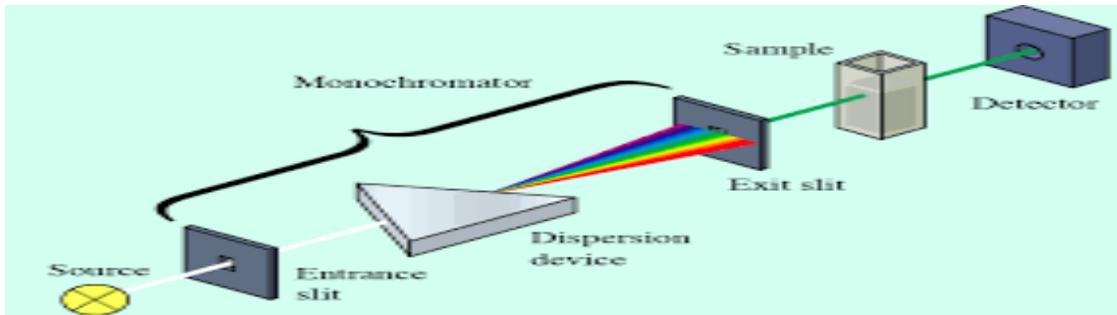
IV.4.1.Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [24]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [25], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}) [26].

IV.4.2.Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure I.16). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [27].

Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de



l'énergie moléculaire de transitions électroniques.

Figure IV.6 : Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-visible

IV.4.3. La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [28].

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon C l \quad (\text{IV-4})$$

Ou bien sous sa forme actuelle est :

$$A = \epsilon C l \quad (\text{IV-5})$$

Avec : A : absorbance

- ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

- C : Concentration (mol/L).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.) [29]

IV.4.4. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement : d'une source lumineuse, d'une cellule de mesure, d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur, d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur, d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal.

IV.5. Perte de masse

IV.5.1. Introduction

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un verre exposé à une solution lixivante, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de ce phénomène. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

IV.5.2. Méthodes et mesures

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion du matériau immergé dans la solution lixivante. La vitesse de corrosion est déterminée après un temps bien déterminé d'immersion à différentes températures. Elle est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta m / m_0 \quad (\%) \quad \text{Où : } \Delta m = m_0 - m_1 \quad (\text{IV-6})$$

ΔM : Représente la différence entre la masse initiale m_0 et la masse finale m_1 après un temps t .

IV.6. Microscope optique

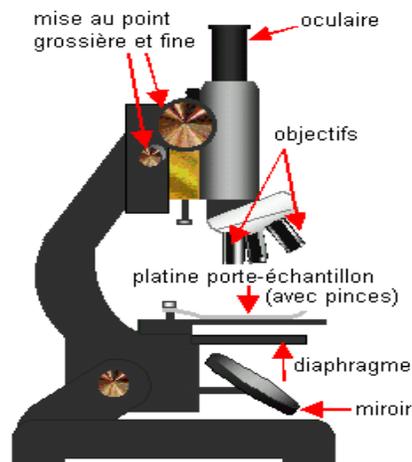


Figure IV.7 : Microscope optique

IV.6.1.Définition

Le microscope est un instrument optique permettant d'observer des objets très minces (qui peuvent être traversés par la lumière) en les grossissant (32 à 1000 X).

IV.6.2.Principe physique du microscope optique

Cet instrument rapproche donc les objets de notre œil en nous permettant de les observer. Le principe est le suivant, la préparation est éclairée par une lampe. Les molécules à observer vont interagir avec la lumière de plusieurs façons :

- soit en absorbant certaines longueurs d'onde de la lumière. C'est la microscopie en lumière directe.
- soit en provoquant un déphasage des différents rayons lumineux. C'est la microscopie en contraste de phase.
- soit en émettant de la lumière à une autre longueur d'onde que celle d'origine. C'est la microscopie à fluorescence.

IV.6.3.Fonctionnement du microscope

Dans le cadre de la microscopie optique classique, l'échantillon à observer est déposée sur la platine du microscope. Il est maintenu en place par deux pinces ou valets. La lumière fournie par une lampe ou miroir, est concentrée par le condensateur avant de traverser l'objet. La lumière transmise est captée par l'un des objectifs du microscope. Ces objectifs sont montés sur une pièce tournante appelée tourelle revolver. Finalement l'image agrandie par l'objectif parcourt le tube porte oculaire et est encore magnifiée par l'oculaire sur lequel l'observateur pose son œil. Le grossissement de l'oculaire multiplié par celui de l'objectif fournit le grandissement total de l'image par le microscope.

IV.7.Conclusion

Pour pouvoir étudier le comportement des trois types de verres (float, imprimé et photovoltaïque) dans les différents milieux (acide, basique et neutre), plusieurs techniques de caractérisation (énumérées ci-dessus) à savoir la perte de masse, la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie IR, la DSC et le microscope optique sont appliquées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Introduction

Mon stage a été effectué, dans un premier temps à l'entreprise d' AFRICAVER, puis achevé au laboratoire pédagogique et au laboratoire de recherche LSPN de l'université de Guelma. Soixante- douze (72) essais ont été effectués sur trois types de verres (verre float, verre imprimé et le verre photovoltaïque) pour voir leurs comportements dans différentes solutions lixiviantes (solution acide, solution basique, mélange de solutions basiques, l'eau distillée), à différentes températures (22°C, 87°C, 105°C) durant deux temps différents (4H -7H) .Pour les caractériser, quelques techniques de caractérisation ont été utilisées.

V.2. Techniques de caractérisation

Il existe plusieurs moyens de caractérisation de corrosion des verres. Voici ceux qui sont employés dans l'élaboration de mon travail :

- La perte de masse
- L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).
- Spectroscopie infrarouge.
- UV-Visible.
- Microscope optique.

V.3. Partie expérimentale

Dans cette partie nous allons étudier nos matériaux tout en variant plusieurs paramètres expérimentaux (Nature et concentration des solutions traitantes, Température de traitement, durée du traitement).

a- Matériels utilisés

- Des fioles de 2L.
- PH-mètre.
- coupe verre diamanté.
- Pissette.
- Plaque chauffante.
- Pince.
- Dessiccateur.
- Des béchers.
- Thermocouple.
- Verres de montre.
- Balance de précision.
- Etuve.

b- Préparation des solutions

- Solution d'hydroxyde de sodium (1mol/l).
- Solution de carbonate de sodium (1mol/l).
- Solutions d'acide chlorhydrique (3mol/l).
- Mélange de solutions d'hydroxyde de sodium et de carbonate de sodium.
- L'eau distillée (elle est utilisée comme témoin).

c- Propriétés physiques et chimiques des substances chimiques**Tableau V.1** : propriétés physiques et chimiques des substances chimiques

Formule	NaOH	Na ₂ CO ₃	HCL
Etat physique	Solide	Poudre blanche hygroscopique	Transparent, légèrement jaunâtre.
Masse molaire	40g/mol	105,9884+/- 00017g/mol	36,461+/- 0,002 g/mol
Point de fusion	318°C(solide) 180°C(solution à 80%) 16°C(solution à 40%)	851°C (anhydre) 109°C(monohydrate) 32°C (heptahydrate) 34°C (décahydrate ou natron)	-30°C, solution à 37%
Point d'ébullition	1388°C(solide) 216°C(solution à 80%) 128°C(solution à 40%)	Se décompose avant Dans l'eau à 20°C :300 g/l	48°Cà38% HCL
Densité	/	2532g/cm ³	Environ 1,19

d- Préparation des échantillons

- Découper une centaine d'échantillons (verre float, verre photovoltaïque, verre imprimé) sous forme de parallélépipède de dimension (10 /15/ 3mm) à l'aide d'un coupe verre diamanté.
- Polir les extrémités des échantillons avec du papier verre.
- Laver à l'acétone puis à l'eau distillée pour éliminer toute trace de matières organiques
- Sécher à l'étuve pendant 20mn à la température 120°C.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur.

e- Protocole expérimental

- Peser les échantillons à l'aide d'une balance de précision à quatre chiffres après la virgule et une erreur de : $d = \pm 0,1 \text{ mg}$.
- Immerger chaque échantillon dans un bécher contenant la solution bien déterminée puis les placer sur une plaque chauffante à température réglable.
- Ajouter de temps en temps de l'eau distillée bouillante afin de conserver le volume du lixiviat (la solution traitante).
- Retirer l'échantillon du bécher, rincer à l'eau distillée, puis sécher de nouveau dans l'étuve à 120°C pendant 30mn.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur.
- Peser les échantillons à l'aide de la même balance.

a- Conditions de travail

Les expériences doivent se dérouler pendant deux temps différents (7h et 4h), à des températures différentes (22°C, 87°C et 105°C) pour chaque durée, à volume constant (100ml), à surface constante et en mode statique.

V.3.1. Résultats de la perte de masse

Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse sur trois types de verre, dans quatre milieux différents à différentes températures et à différentes durées de lixiviation.

Durée de lixiviation t = 4h

En respectant le protocole expérimental et les conditions de travail, voici les résultats obtenus :

a- Attaque par l'eau distillée

Tableau V.2 : Perte de masse des verres après l'attaque par l'eau distillée, T°=22°C
pH=7,61

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1780	2,9801	2,7493
m ₁	2,1776	2,9793	2,7490
Perte de masse	0,0002	0,0003	0,0001

Tableau V.3 : Perte de masse des verres après l'attaque par l'eau distillée, T° = 87°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	1,8463	2,9625	2,8637
m ₁	1,8459	2,9623	2,8631
Perte de masse	0,0002	0,0001	0,0002

Tableau V.4 : Perte de masse des verres après l'attaque par l'eau distillée, T° = 105°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,0380	2,9964	2,7597
m ₁	2,0373	2,9946	2,7587
Perte de masse	0,0003	0,0006	0,0004

Discussion

Bien que la perte de masse soit insignifiante pour les trois types de verre, celle du verre imprimé est supérieure à celles des deux autres verres ce qui est conforme à la théorie.

b- Attaque par la solution de NaOH

Tableau V.5 : Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l), T=22°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,0903	3,0110	2,7464
m ₁	2,0903	3,0110	2,7462
Perte de masse	0,0000	0,0000	0,0000

Tableau V.6 : Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l), T =87°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1320	3,1153	2,9128
m ₁	2,1279	3,1114	2,9072
Perte de masse	0,0019	0,0012	0,0019

Tableau V.7:Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l),T=105°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,0674	3,1773	2,9157
m ₁	2,0620	3,1721	2,9098
Perte de masse	0,0026	0,0016	0,0020

Discussion

Au fur et à mesure que la température augmente la perte de masse des trois types de verre augmente .

A haute température la perte de masse du verre imprimé est inférieure à celles des deux autres verres, ce qui s'oppose à la théorie. Ce phénomène s'expliquerait par la formation d'hydroxydes à la surface du verre imprimé et qui freinent sa corrosion.

c- Attaque par la solution (NaOH (1mol/l) + Na₂CO₃ (1mol/l))

Tableau V.8: Perte de masse des verres après l'attaque par la solution (NaOH (1mol/l)+ Na₂CO₃(1mol/l) ,T = 22°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
M ₀	1,9988	2,9796	2,6193
M ₁	1,9985	2,9794	2,6190
Perte de masse	0,0001	0,0000	0,0001

Tableau V.9: Perte de masse des verres après l'attaque par le mélange(NaOH (1mol/l)+ Na₂CO₃(1mol/l) ,T = 87°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1257	2,7373	2,6909
m ₁	2,1188	2,7315	2,6829
Perte de masse	0,0032	0,0021	0,0029

Tableau V.10: Perte de masse des verres après l'attaque par le mélange(NaOH (1mol/l)+ Na₂CO₃(1mol/l) ,T = 105°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1361	3,1484	2,8367
m ₁	2,1305	3,1326	2,8266
Perte de masse	0,0026	0,0050	0,0035

Discussion

Dans le mélange de (NaOH (1mol/l)+ Na₂CO₃(1mol/l), et à haute température (105°C), les verres imprimé et photovoltaïque épousent un comportement normal c'est à dire ,leurs pertes de masse augmentent .Cependant ,celle du verre float augmente puis elle diminue .Cela veut dire ce type de verre s'altère à basse température qu'à haute température.

d- Attaque par la solution de HCl (3mol/l)

Tableau V.11 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de HCl (3mol/l), T = 22°C t = 4 h, pH = 1

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,2083	2,7298	2,9457
m ₁	2,2079	2,7295	2,9456
Perte de masse	0,0001	0,0001	0,0000

Tableau V.12 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de HCl (3mol/l), $T = 87^{\circ}\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m_0	1,8593	3,0371	2,8751
m_1	1,8573	3,0366	2,8746
Perte de masse	0,0011	0,0002	0,00021

Tableau V.13: Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de HCl (3mol/l)
 $T = 105^{\circ}\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m_0	1,9666	2,8661	2,7671
m_1	1,9660	2,8660	2,7667
Perte de masse	0,0003	0,0000	0,0001

Discussion

Dans la solution acide et à différentes températures, la perte de masse des trois types de verres est presque insignifiante, on peut dire que ces verres sont stables chimiquement.

Durée de lixiviation $t = 7\text{h}$

En changeant le temps de lixiviation et en gardant les mêmes températures et les mêmes solutions, on obtient les résultats suivants :

Tableau V.14: Perte de masse des verres après l'attaque dans l'eau distillée, $T = 22^{\circ}\text{C}$

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m_0	2,0674	2,9002	2,7041
m_1	2,0672	2,9000	2,7038
Perte de masse	0,0000	0,0000	0,0001

Tableau V.15: Perte de masse des verres après l'attaque dans l'eau distillée, $T = 87^{\circ}\text{C}$

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m_0	1,8282	3,1386	2,7963
m_1	1,8279	3,1381	2,7955
Perte de masse	0,0001	0,0002	0,0003

Tableau V.16 : Perte de masse des verres après l'attaque dans l'eau distillée, $T=105^{\circ}\text{C}$

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m_0	2,0676	3,0727	2,7432
m_1	2,0664	3,0722	2,7426
Perte de masse	0,0005	0,0002	0,0002

Tableau V.17: Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l),

T= 22°C, pH = 13,42

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	1,9556	3,1649	3,2115
m ₁	1,9555	3,1647	3,2113
Perte de masse	0,0000	0,0000	0,0000

Tableau V.18: Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l), T=87°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1101	3,1546	31649
m ₁	2,1057	3,1441	31578
Perte de masse	0,0021	0,0033	00022

Tableau V.19: Perte de masse après l'attaque par la solution de NaOH (1mol/l), T=105°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1831	2,9666	3,2959
m ₁	2,1713	2,9580	3,2845
Perte de masse	0,0054	0,0029	0,0035

Tableau V.20: Perte de masse des verres après l'attaque par la solution (NaOH 1mol/l) + Na₂CO₃(1mol/l), T = 22°C, pH = 13,42

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,0657	2,7724	2,5912
m ₁	2,0656	2,7724	2,5912
Perte de masse	0,0000	0,0000	0,0000

Tableau V.21: Perte de masse des verres après l'attaque par le mélange (NaOH (1mol/l) + Na₂CO₃(1mol/l), T = 87°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1120	3,4110	3,1424
m ₁	2,1028	3,3962	3,1304
Perte de masse	0,0044	0,0043	0,0038

Tableau V.22: Perte de masse des verres après l'attaque par le mélange (NaOH (1mol/l) + Na₂CO₃(1mol/l), T = 105°C

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1586	3,1780	2,9127
m ₁	2,1417	3,1602	2,8949
Perte de masse	0,0078	0,0055	0,0061

Tableau V.23 : Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de HCl (3mol/l), T = 22°C t = 7 h

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,0493	2,9997	3,0004
m ₁	2,0439	2,9991	3,0000
Perte de masse	0,0000	0,0006	0,0001

Tableau V.24: Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de HCl(3mol/l)
T = 87°C , t = 7 h

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1530	3,4960	3,0068
m ₁	2,1527	3,4955	3,0060
Perte de masse	0,0001	0,0001	0,0001

Tableau V.25: Perte de masse des verres après l'attaque par la solution de HCl(3mol/l)
T =105°C, t = 7 h

Verre perte de masse	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
m ₀	2,1781	3,1228	3,0665
m ₁	2,1773	3,1222	3,0646
Perte de masse	0,0004	0,0002	0,0005

Discussion

En augmentant la durée de la lixiviation (7h), la perte de masse des trois types de verre augmente et les verres conservent le même comportement.

Récapitulation

D'après les résultats précédents, les pertes de masse de chaque type de verre à différentes températures mais dans le même milieu pendant la même durée de trempe seront présentées dans cette partie pour pouvoir les comparer.

* Solution neutre, temps =4 h

Tableau V.26 : perte de masse des différents types verres à différentes températures, dans la solution neutre durant 4h.

Verre T°C	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
22°C	0,0002	0,0003	0,0001
87°C	0,0002	0,0000	0,0002
105°C	0,0003	0,0006	0,0003

* Solution neutre, temps =7 h

Tableau V.27: perte de masse des différents types de verres à différentes températures, dans la solution neutre, pendant 7h.

Verre T°C	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
22°C	00000	0,0007	0,0001
87°C	0,0001	0,0001	0,0002
105°C	0,0005	0,0001	0,0002

Solution acide, temps = 4h*Tableau V.28** : perte de masse des différents types de verres à différentes températures, dans la solution acide, pendant 4h

Verre T°C	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
22°C	0,0002	0,0001	0,0003
87°C	0,0011	0,0002	0,0002
105°C	0,0003	00000	0,0001

Solution acide, temps = 7h*Tableau V.29** : perte de masse des différents verres à différentes températures dans la solution acide, pendant 7h.

Verre T°C	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
22°C	00000	0,0006	0,0001
87°C	0,0001	0,0001	0,0001
105°C	00004	0,0002	0,0005

Discussion

Dans le milieu neutre et le milieu acide, la perte de masse des trois types de verres est faible, à basse température ou à haute température, pour un temps court ou peu prolongé. Cela veut dire que la quantité des cations relâchée dans la solution équivaut la quantité d' H^+ ou d' H_3O^+ qui passe dans le verre.

Dans l'eau et dans le milieu acide, la perte de masse du verre imprimé devient insignifiante au fur et à mesure que la température augmente c'est pourquoi les études de traitement de surface se font à partir de 500°C (dans le milieu neutre).

* Solution basique de NaOH, temps = 4h

Tableau V.30 : perte de masse des différents types de verres à différentes températures, dans la solution basique de NaOH pendant 4h

Verre \ T°C	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
22°C	00000	00000	00000
87°C	0,0019	0,0012	0,0019
105°C	0,0026	0,0016	0,0020

*Solution basique de NaOH, temps =7 h

Tableau V.31 : perte de masse des différents types de verres à différentes températures, dans la solution basique de NaOH pendant 7h.

Verre \ T°C	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
22°C	00000	00000	00000
87°C	0,0021	0,0033	0,0022
105°C	0,0054	0,0029	0,0035

Interprétation

Dans la solution basique de NaOH, à température ambiante, les trois types de verre sont stables chimiquement mais lorsque la température augmente, la perte de masse augmente notamment celle du verre float pour un temps court, mais lorsque la durée de la corrosion augmente, la perte de masse du verre imprimé diminue contrairement aux deux autres types de verre. Cela peut être dû au dépôt de la combinaison de (NaOH,KOH) à la surface de ce verre.

*** Solution basique du mélange de (NaOH +Na₂CO₃) ,temps =4 h**

Tableau V.32: perte de masse des différents types de verres à différentes températures dans la solution basique du mélange de (NaOH +Na₂CO₃) durant 4h.

Verre \ T°C	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
22°C	0,0001	00000	0,0001
87°C	0,0032	0,0021	0,0029
105°C	0,0026	0,0050	0,0035

***Solution basique du mélange de (NaOH +Na₂CO₃) ,temps =7 h**

Tableau V.33 : perte de masse des différents types de verres à différentes températures dans la solution basique du mélange de (NaOH +Na₂CO₃) durant 7 h

Verre \ T°C	Verre float	Verre imprimé	Verre photovoltaïque
22°C	00000	00000	00000
87°C	0,0044	0,0043	0,0038
105°C	0,0078	0,0055	0,0061

Interprétation

Dans le mélange basique, à température ambiante, la durabilité chimique des trois types de verre est très élevée.

A basse température et durant un temps de trempe réduit (4h), la perte de masse du verre float augmente puis elle diminue ce qui veut dire que ce verre est corrodé à basse température.

La perte de masse des trois types de verre augmente au fur et à mesure que la température et la durée de lixiviation augmentent surtout celle du verre float .

Conclusion

Tout compte fait, la composition chimique des verres et de la solution de lixiviation, le pH du lixiviat, la température et le temps de lixiviation sont les paramètres qui contrôlent la corrosion du verre.

- Dans les milieux neutre et acide, le verre imprimé s'altère à température ambiante c'est-à-dire il résiste à haute température c'est pourquoi toutes les études de traitement de surface des verres se font à partir de 500°C (milieu neutre)
- Dans les différentes solutions lixiviantes, la perte de masse est proportionnelle à la température excepté les trois cas suivants :
 - a- Dans l'eau distillée et dans le milieu acide, le verre imprimé s'altère à température ambiante
 - b- Dans la solution de NaOH . Le verre imprimé s'altère à basse température (87°C) qu'à haute température (105°C) pendant un temps un peu prolongé (7h).
 - c- Dans le mélange de (NaOH +Na₂CO₃) , c'est le verre float qui s'altère à basse température (87°C) qu'à haute température (105°C) et pendant un temps réduit (4h) .
- Dans le mélange basique, la perte de masse du verre photovoltaïque est nettement élevée à haute température.
- Dans la solution basique, le temps, la température et la composition chimique du milieu conditionnent le phénomène de lixiviation.

V.3.2. Résultats de la spectrophotométrie UV-visible

L'analyse des trois échantillons de verre photovoltaïque (verre brut, verre corrodé par le mélange, verre corrodé par la solution de NaOH) par le spectrophotomètre UV-visible a donné les spectres suivants

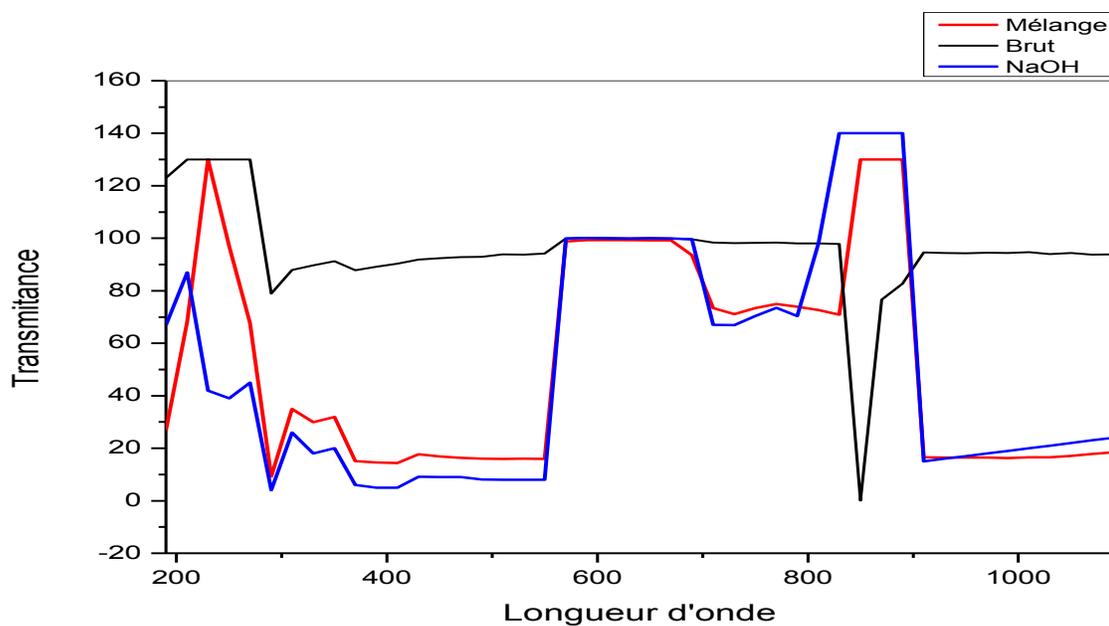


Figure V.1: Spectres des trois verres photovoltaïques (brut et corrodé par NaOH et par le mélange)

Discussion

- De 190 nm à 550 nm on remarque une diminution de la transmittance des échantillons traités, cela est dû à l'insertion de l'eau moléculaire (corrosion par hydratation).
- De 696 nm à 801 (pour le verre photovoltaïque corrodé par la solution NaOH) et de 696 nm à 839 nm (pour le verre photovoltaïque corrodé par le mélange), la formation des groupements silanol (Si-OH) engendre une baisse de la transmittance
- Pour le verre photovoltaïque brut, on observe à 846,41 un pic maximal d'absorption relatif à l'ion Na^+ .

-

- De 830 nm à 888,83nm, on observe une augmentation de la transmittance des verres corrodés et ceci est dû au départ de l'ion Na^+ sous l'effet de la lixiviation.

A partir de 907 nm jusqu'à 1090 nm, on remarque de nouveau une diminution de la transmittance des verres corrodés causée par l'insertion de l'eau moléculaire

V.3.3.Résultats de l' infrarouge

Les résultats d'analyses par la spectroscopie infrarouge montrent que les trois types de verre (verre float, verre imprimé le verre photovoltaïque) attaqués par les solutions basiques (une solution d'un mélange ($\text{NaOH}+\text{NaCO}_3$), et une solution de NaOH , une solution acide et un milieu neutre (eau distillée) ont un comportement identique.

Les spectres infrarouges des trois types de verre bruts et corrodés obtenus après vieillissement dans les quatre solutions évoquées précédemment sont présentés par les figures V.2, V.3, V.4.....V.13.

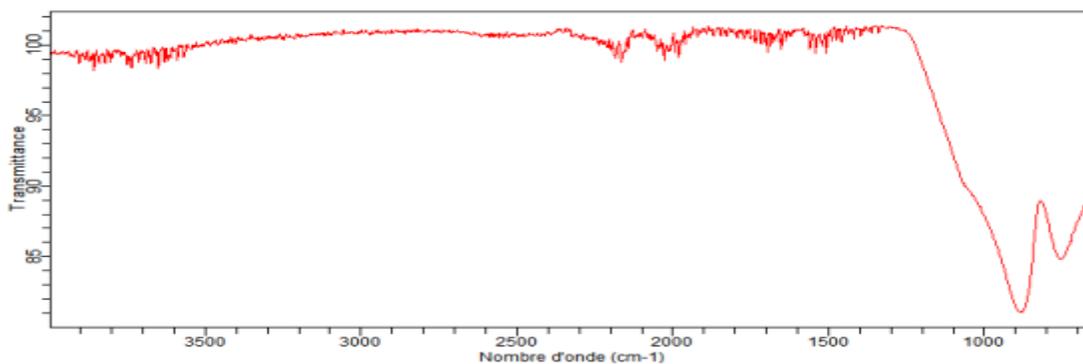


Figure V.2 : Spectre infrarouge du verre float brut

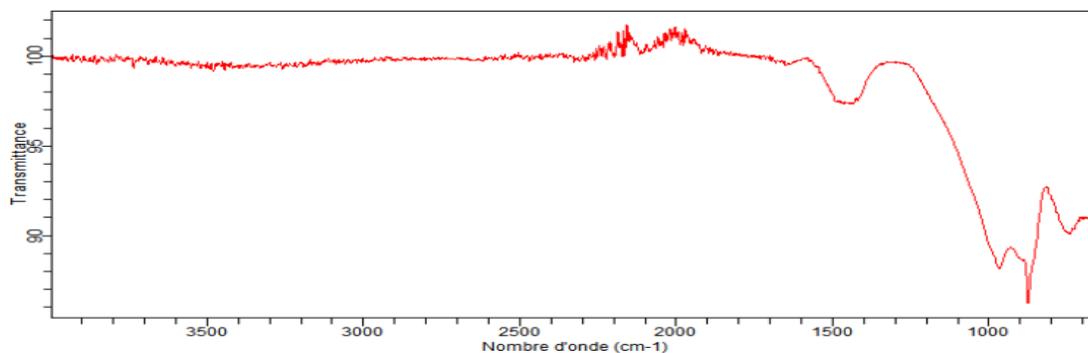


Figure V.3: Spectre infrarouge du verre float corrodé par NaOH

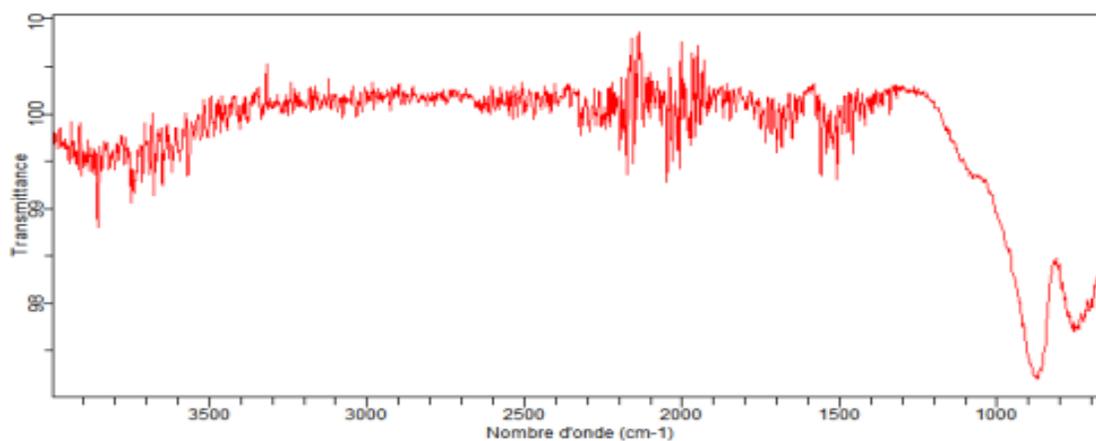


Figure V.4 : Spectre infrarouge du verre float corrodé par NaOH+Na₂CO₃)

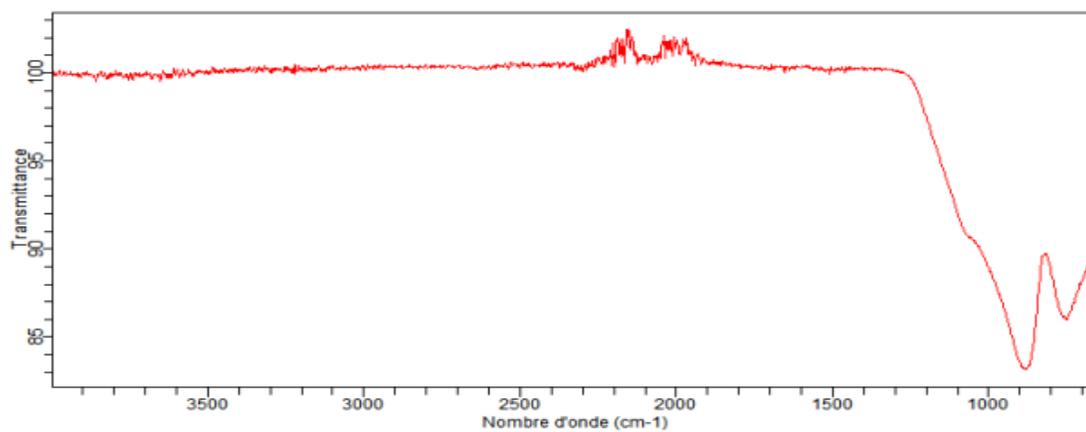


Figure V.5 : Spectre infrarouge du verre float corrodé par l'eau distillée

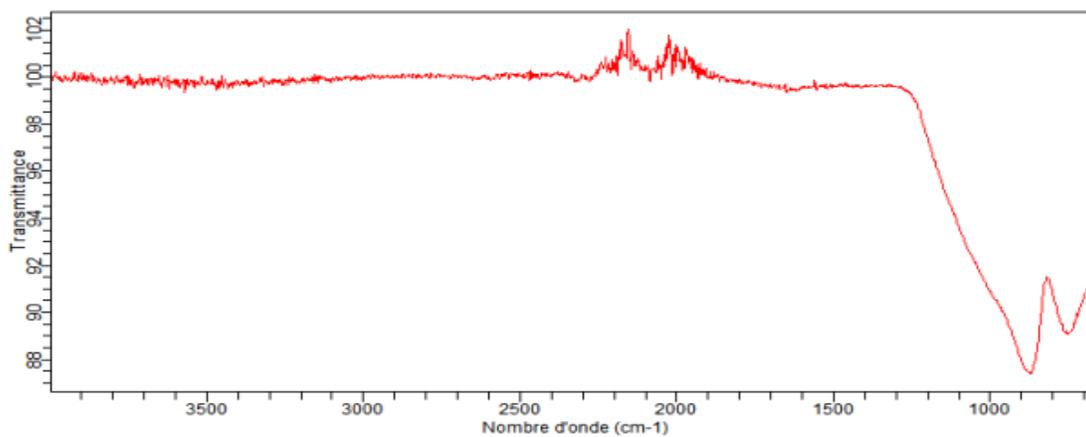


Figure V.6 : Spectre infrarouge du verre imprimé brut

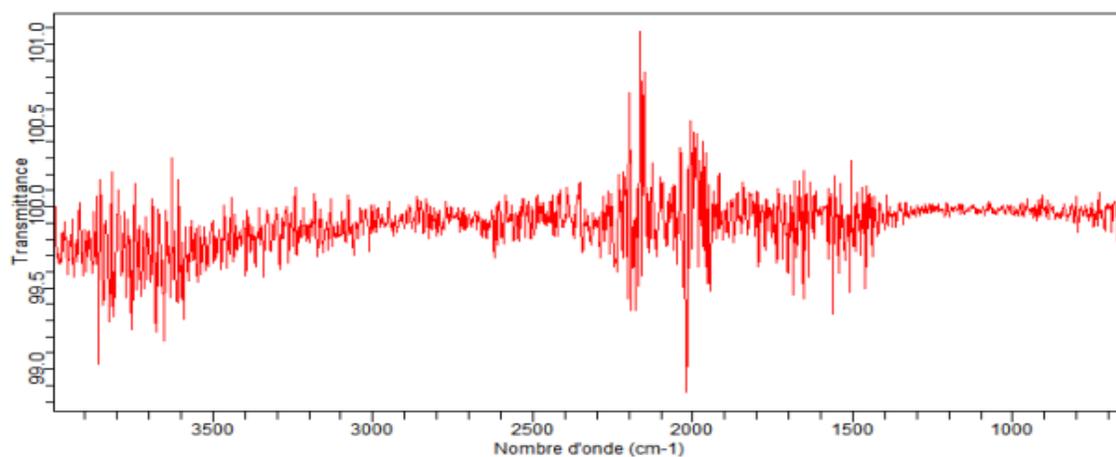


Figure V.7 : Spectre infrarouge du verre imprimé corrodé par NaOH

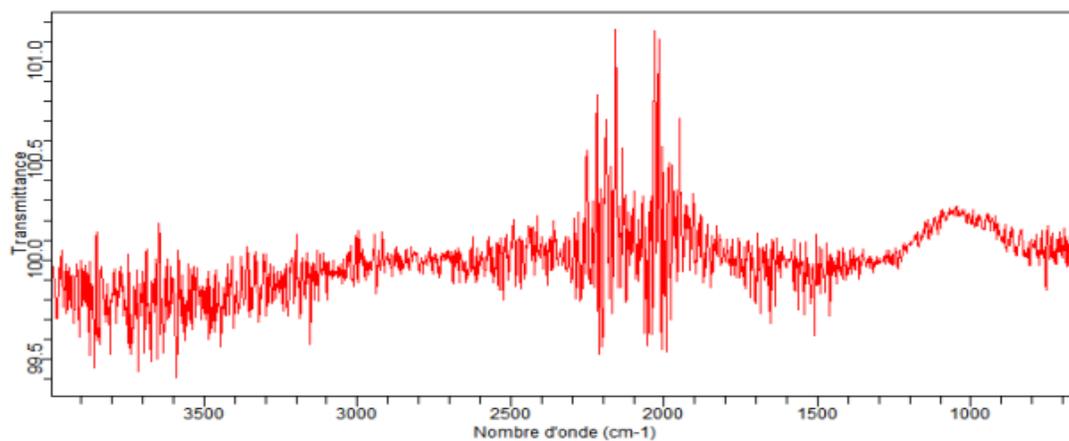


Figure V.8 : Spectre infrarouge du verre imprimé corrodé par (NaOH+Na₂CO₃)

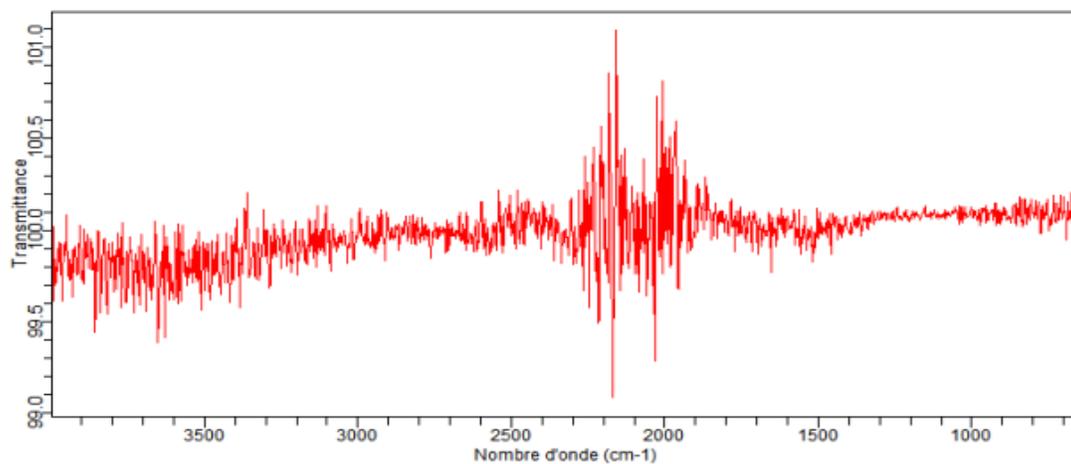


Figure V.9 : Spectre infrarouge du verre imprimé corrodé par l'eau distillée

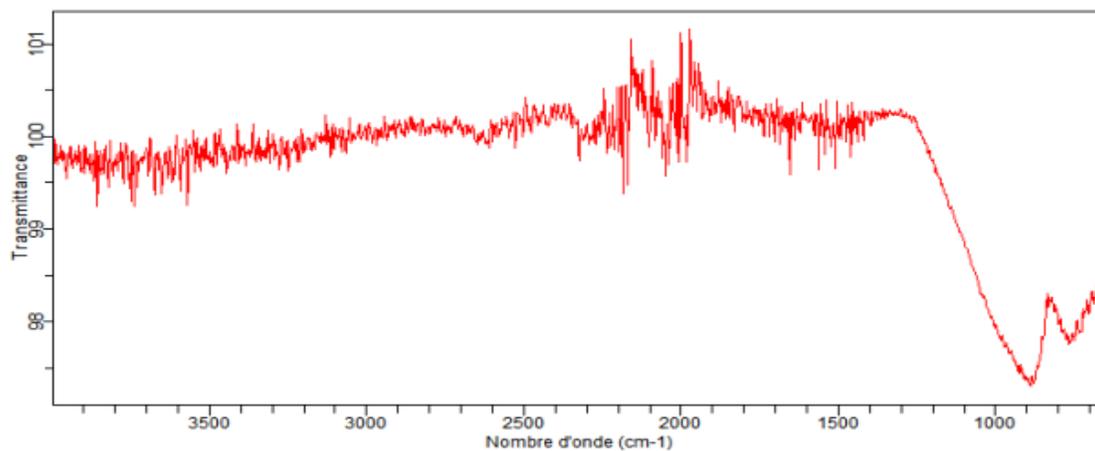


Figure V.10 : Spectre infrarouge du verre photovoltaïque brut

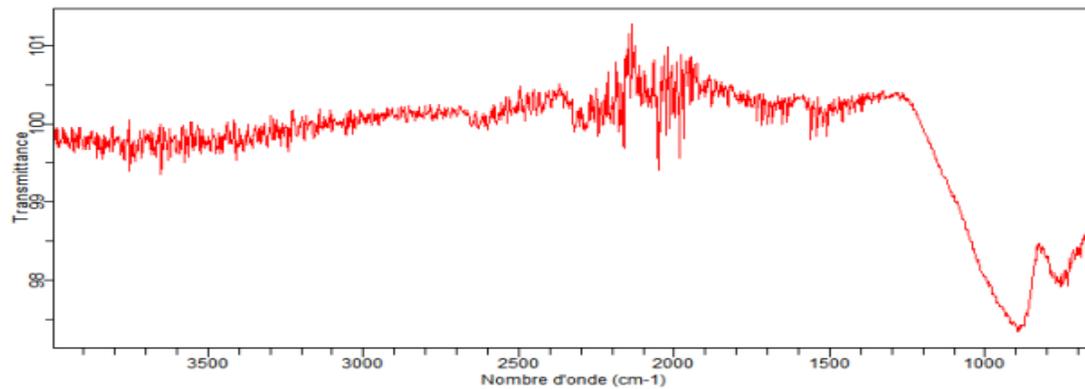


Figure V.11 : Spectre infrarouge du verre photovoltaïque corrodé par NaOH

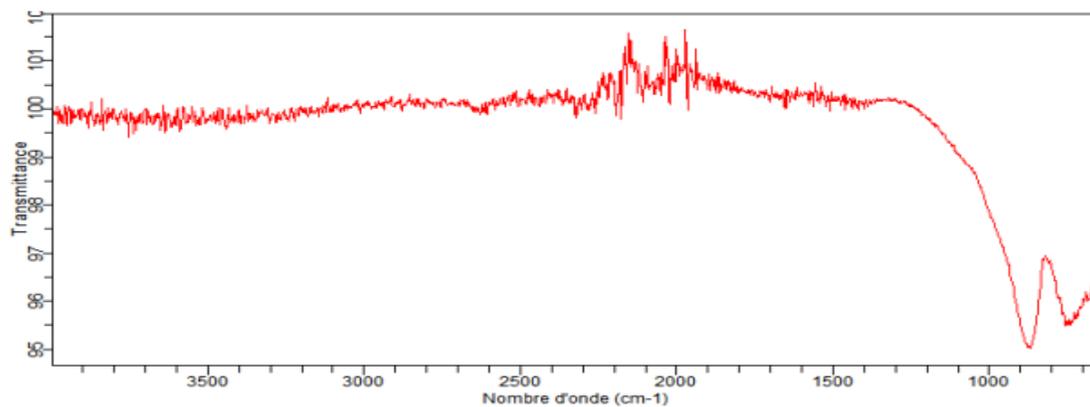


Figure V.12 : Spectre infrarouge du verre photovoltaïque corrodé par (NaOH+Na₂CO₃)

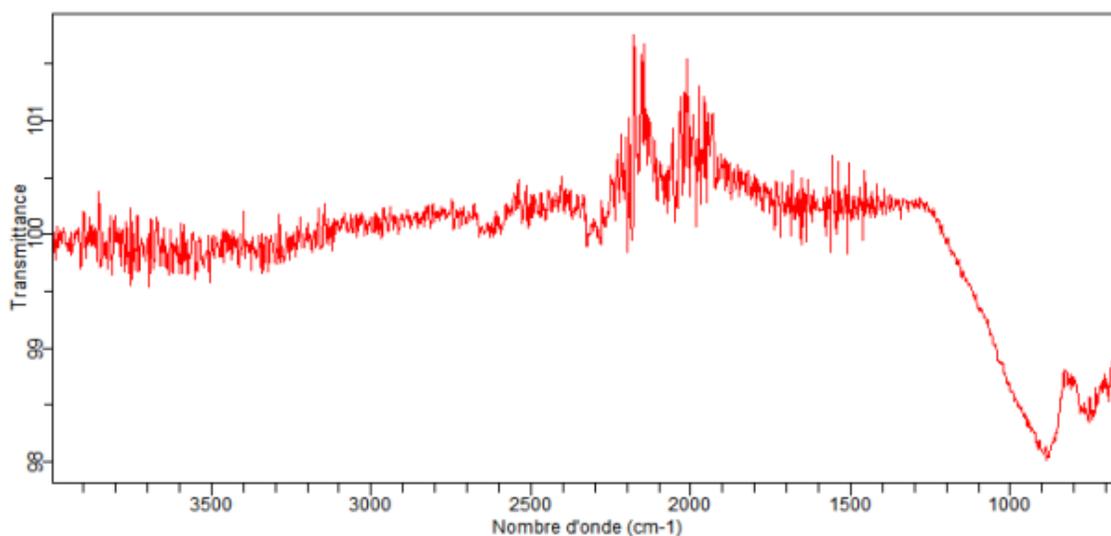


Figure V.13 : Spectre infrarouge du verre photovoltaïque corrodé par l'eau distillée

Discussion

On se limite à l'étude des spectres infrarouges du verre photovoltaïque sain et corrodé.

Une bande d'absorption entre **829-972 cm⁻¹** attribuée aux vibrations d'élongation de **Si-O** des oxygènes non pontant (**Q²**), cette bande devient plus remarquable pendant le vieillissement. L'augmentation de taux des espèces (**Q²**) est un signe de la rupture de la liaison **Si-O-Si (Q⁴)**.

Une bande d'absorption à **940 cm⁻¹** due aux vibrations de l'espèce **Si-O-Na**

Une bande d'absorption entre **940-960 cm⁻¹** due à l'élongation asymétrique de **Si-OH**, elle devient plus importante après le vieillissement.

Une bande d'absorption à **1025 cm⁻¹** est due aux vibrations de l'eau moléculaire et de **Si-O-Si** des oxygènes pontant.

Une bande à environ **1171 cm⁻¹** due à l'espèce **Si-O-Al**.

Une bande centrée à environ **1650 cm⁻¹** est attribuée à la vibration de groupement silanol (**Si-OH**) ainsi qu'à la vibration de déformation de l'eau moléculaire.

A environ **2350 cm⁻¹** une bande est assignée au Carbone piégé dans la structure vitreuse et qui provient d'un affinage incomplet. Cette bande est commune aux trois types de verre.

2850 2950 cm⁻¹ est attribué à la matrice de la silice. Cette bande caractérise tous les verres sodocalcique .

Entre **3300 et 3600 cm⁻¹** des vibrations sont assignées à l'élongation de groupement **OH** de silanol (**Si-OH**) et celles de l'eau moléculaire [28].

Un examen attentif des spectres infrarouges montre que la partie qui recoit le changement le plus important est l'intervalle 700-1300 cm⁻¹ .

V.3.4.Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Etant donné que le nombre d'essais a été limité, les manipulations sur la DSC ont été réalisées sur trois échantillons (verre photovoltaïque brut, verre photovoltaïque corrodé par le mélange et verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH).

a- Protocole expérimental

- Placer l'échantillon dans l'un des deux récipients.
- Chauffer à une température de 800°C et à une vitesse de 10°C/min.
- Maintenir la température de la chauffe pendant 10min (isotherme).
- Refroidir jusqu'à 20°C à une vitesse de 40°C/min.

b- Résultats et discussions

***verre photovoltaïque brut**

Ces manipulations effectuées dans le laboratoire de recherche, ont donné les spectres suivants :

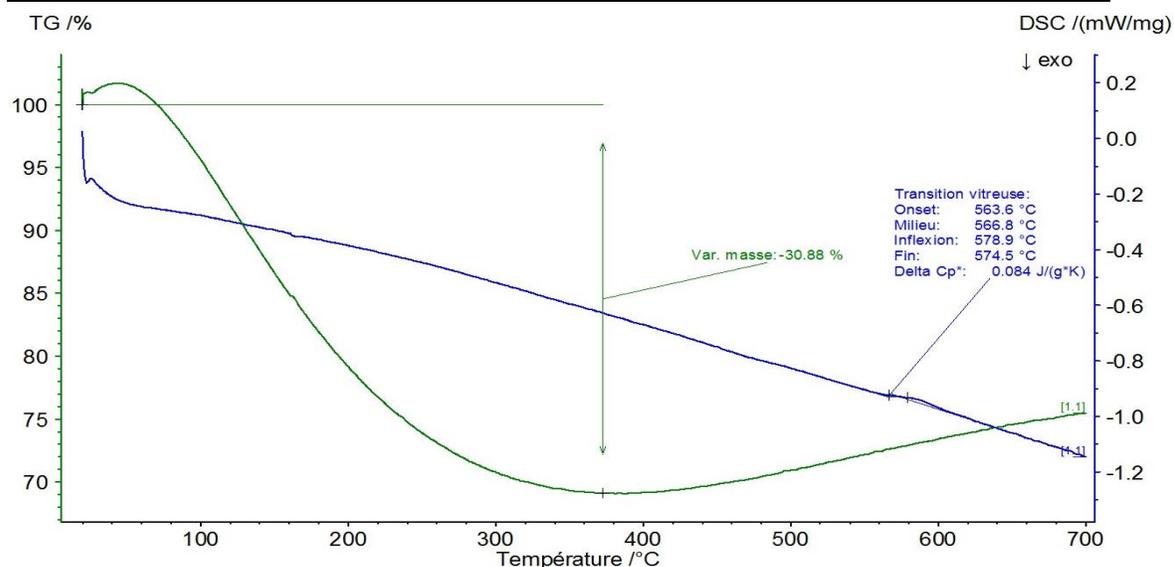


Figure V.14 : Spectre DSC du verre photovoltaïque brut

Discussion

Ce spectre du verre photovoltaïque brut montre un point d'inflexion qui représente la température de transition vitreuse (T_g) et qui est de l'ordre de 578,9 °C et une perte de masse considérable de l'ordre de 30,88%. Cette perte de masse est due au départ de l'eau existant dans le matériau à une température inférieure à 400 °C.

*verre photovoltaïque corrodé par le mélange NaOH+Na₂CO₃

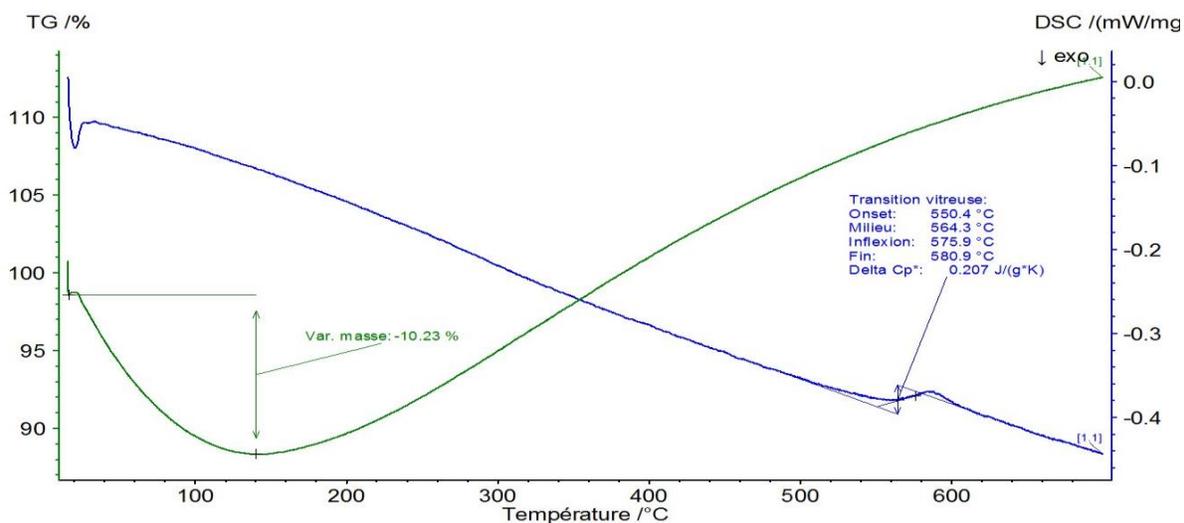


Figure V.15 : Spectre DSC du verre photovoltaïque corrodé par le mélange NaOH+Na₂CO₃

Discussion

Ce spectre du verre photovoltaïque corrodé par le mélange NaOH+Na₂CO₃ montre un point d'inflexion qui représente la température de transition vitreuse (T_g) et qui est de l'ordre de 575,9 °C, inférieure à celle du verre brut autrement dit, elle tend vers les basses températures ce qui peut être expliquée par la précipitation des hydroxydes à la surface du verre et une perte de masse de l'ordre de 10,23%. Cette perte de masse modérée est due probablement à la perte de masse durant le traitement du verre par le milieu.

* verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH).

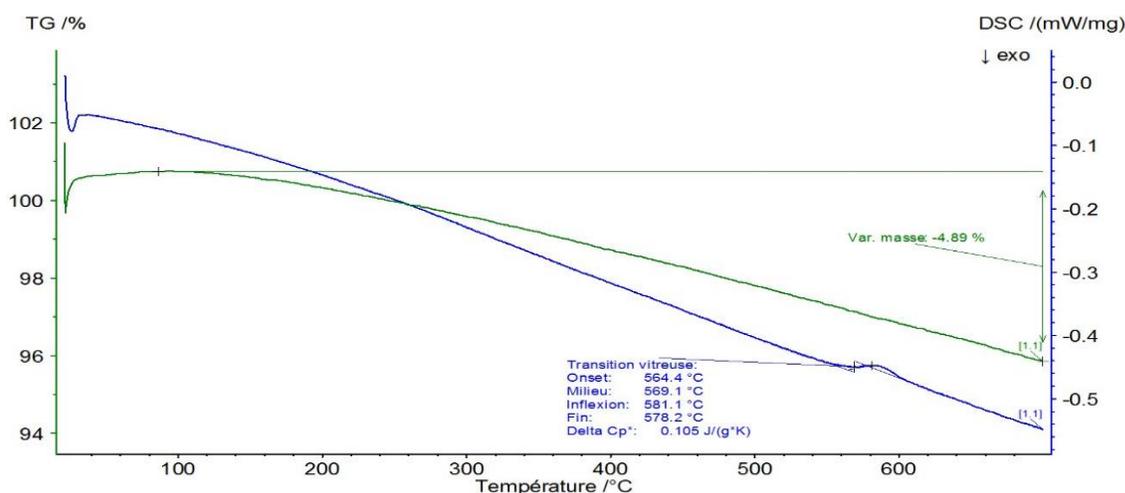


Figure V.16 : Spectre DSC du verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH

Discussion

Ce spectre du verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH montre un point d'inflexion qui représente la température de transition vitreuse (T_g) et qui est de l'ordre de 581,1 °C. On remarque que cette température s'est déplacée vers les hautes températures et que la perte de masse est très faible (4,89%) par rapport à celle du verre brut, ceci confirme le départ des alcalins dans la solution au moment de la lixiviation.

Pour pouvoir comparer les pertes de masse des trois échantillons du verre photovoltaïque, on a superposé leurs spectres

* Comparaison des spectres de la TG des trois échantillons

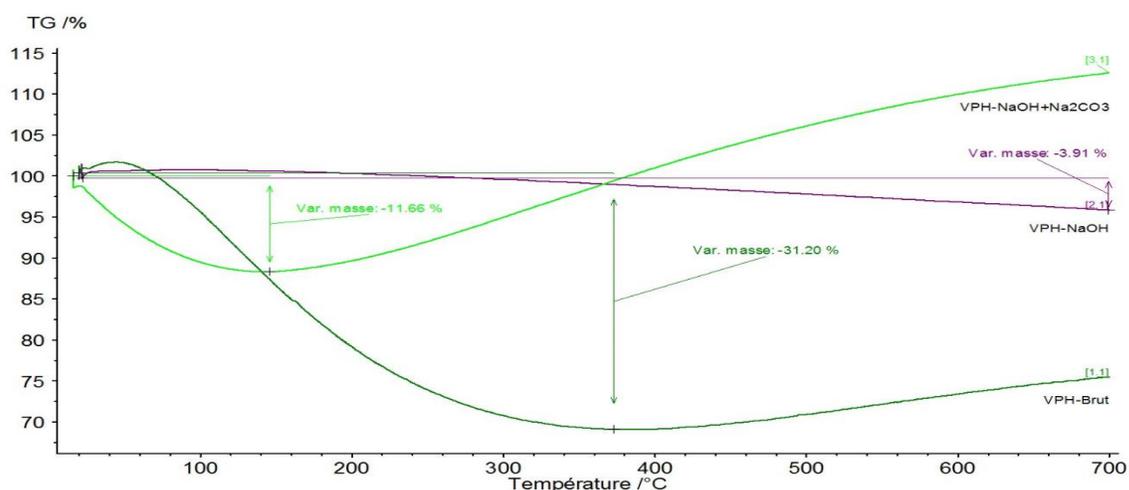


Figure V.17 : Superposition des spectres de la perte de masse (TG) du verre photovoltaïque brut et corrodé.

Discussion

Ces spectres du verre photovoltaïque brut et corrodé montrent qu'en les chauffant à une température de 800°C, les pertes de masse du verre photovoltaïque corrodé par NaOH (3,91%) ou par le mélange NaOH+Na₂CO₃ (11,66%) sont faibles par rapport à celle du verre photovoltaïque brut (31,20%). Ceci affirme qu'il a eu un relâchement des alcalins lors de la trempe dans les solutions corrosives.

La perte de masse du verre photovoltaïque corrodé par le mélange NaOH+Na₂CO₃ (11,66%) est supérieure à celle du verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH (3,91%) ce qui signifie que le mélange NaOH+Na₂CO₃ est plus corrosif que la solution de NaOH à haute température.

* Comparaison des spectres de la DSC des trois échantillons

Pour montrer le décalage du point d'inflexion qui correspond à la température de transition vitreuse des verres corrodés par rapport au verre brut, on a préféré superposer leurs spectres de DSC.

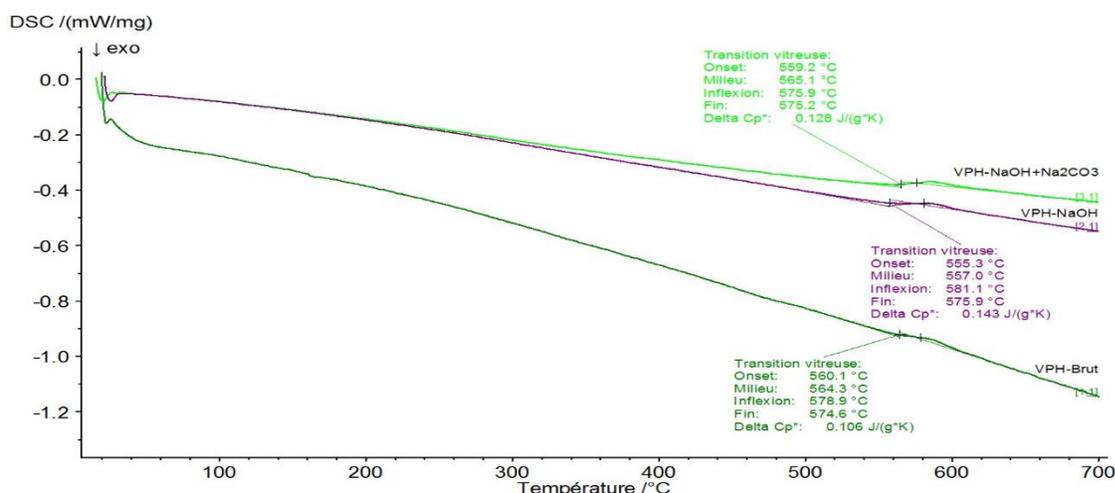


Figure V.18: Superposition des spectres de DSC du verre photovoltaïque brut et corrodé

Discussion

Ces spectres du verre photovoltaïque brut et corrodé montrent qu'en les chauffant à une température de 800°C, la température de transition (T_g) du verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH (581,1°C) tend vers les hautes températures ce qui confirme le phénomène de désalcanisation par contre celle du verre photovoltaïque corrodé par le mélange NaOH+Na₂CO₃ tend légèrement vers les basses températures. Ce phénomène est due à la précipitation du mélange corrosif à la surface des verres corrodés.

V.3.5. Résultats du microscope optique

L'analyse au microscope optique a permis de visualiser ces images

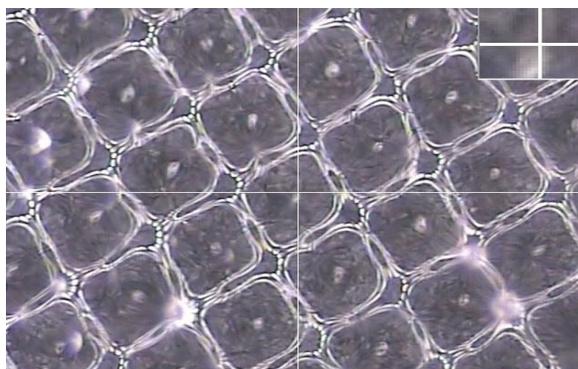


Figure V.19 : verre photovoltaïque brut

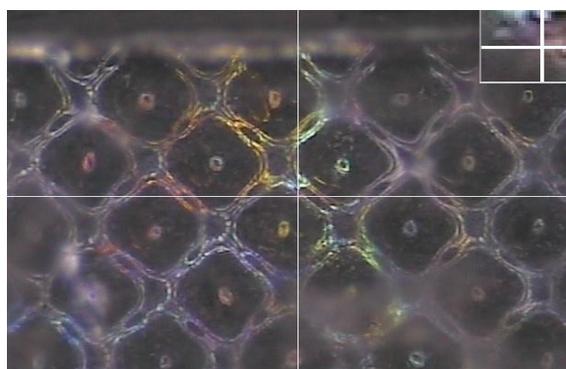


Figure V.20 : verre photovoltaïque corrodé par le mélange (NaOH+Na₂CO₃)

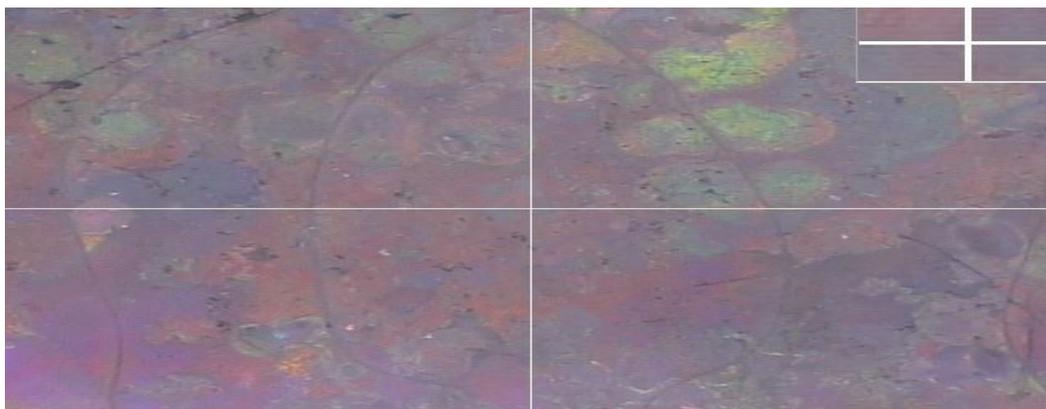


Figure V.21 : verre photovoltaïque corrodé par NaOH

Interprétation

On voit que la figure V.19 de la surface du verre photovoltaïque brut est nettement claire et les contours des prismes constituant ce verre sont intacts par contre la figure V.20 qui est plus au moins nette montre que le verre ainsi que les contours de ses prismes sont partiellement corrodés par le mélange ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$). En ce qui concerne la figure V.21, elle est floue et les contours des prismes ont disparu et montre que la surface du verre est largement corrodée par la solution de NaOH.

Ces figures affirment (s'harmonisent) avec les résultats précédents.

V.4. Conclusion

Les résultats issus des multiples techniques de caractérisation sont unanimes et montrent que les trois verres industriels sont sujets à la lixiviation .Le comportement de chaque type de verre dépend du temps de lixiviation, de la température et de la nature chimique du lixiviat.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce modeste travail est une contribution à l'étude du phénomène de lixiviation de trois types de verres silico-sodo-calcique (verre float, verre photovoltaïque et le verre imprimé) en différents milieux aqueux (neutre, acide et basique) à différentes températures (température ambiante, basse température 87°C, haute température 105°C) et pendant deux temps différents (4h, 7h), Mon objectif est d'étudier le comportement de ces verres dans ces conditions et d'aboutir à des conclusions. En effet soixante-douze essais ont été effectués en deux phases pour réaliser ce travail.

- Phase de préparation des verres corrodés

D'abord, la première tâche a été effectuée au laboratoire de l'entreprise de verre d'AFRICAVER à Jijel où on a préparé, après avoir visité tous les ateliers de traitement des matières premières et les ateliers de fabrication, une centaine d'échantillons (des parallélépipèdes de (10× 15 ×3mm) polis, lavés à l'acétone puis à l'eau distillée, séchés à l'étuve puis refroidis dans des dessiccateurs. Ensuite, de différentes solutions à différentes concentrations sont préparées. En respectant le protocole expérimental, des échantillons corrodés par différentes solutions sont obtenus et sont prêts aux différentes analyses de caractérisation.

- Phase de caractérisation des échantillons corrodés

Chaque technique de caractérisation a ses limites c'est pourquoi plusieurs techniques ont été utilisées pour avoir plus de résultats et de précision. Il a été démontré par la technique de la perte de masse que les trois types de verres étudiés sont sujets de lixiviation dans tous les milieux étudiés. Dans le milieu neutre, l'eau distillée attaque le verre imprimé à température ambiante et dans le milieu acide, on parle plutôt de traitement de surface que de lixiviation. En ce qui concerne le milieu basique, à basse température, le verre imprimé est corrodé par la solution de NaOH pendant un temps un peu prolongé (7h) et le verre float est altéré par le mélange de (NaOH+Na₂CO₃) pendant un temps réduit. A haute température, la perte de masse du verre photovoltaïque traité par le mélange (NaOH+Na₂CO₃) augmente considérablement. Cette analyse a prouvé que la perte de masse varie avec la température sauf dans les trois cas cités auparavant et que dans la majorité des cas, c'est le verre imprimé qui s'altère le premier suivi par le verre photovoltaïque et enfin le verre float ce qui est conforme à la théorie. Cette étude

a été complétée par la spectrophotométrie UV-visible qui a montré que l'insertion de l'eau moléculaire a diminué la transmittance des verres photovoltaïques corrodés de 190 nm à 550 nm et de 907 nm jusqu'à 1090 nm et la formation des groupements silanol (Si-OH) a baissé leur transmittance de 696 nm à 801 (pour le verre photovoltaïque corrodé par la solution NaOH) et de 696 nm à 839 nm (pour le verre photovoltaïque corrodé par le mélange). Par contre, elle a augmenté de 830 nm à 888,83 nm grâce au départ des cations Na^+ . La spectroscopie infrarouge a donné des bandes d'absorption à différentes longueurs d'ondes qui sont dues soit aux vibrations d'élongation de **Si-O** des oxygènes non pontant (Q^2), soit due à l'élongation asymétrique de **Si-OH**, soit aux vibrations de l'eau moléculaire et de **Si-O-Si** des oxygènes pontant. Une quatrième analyse, la DSC, a montré que la température de transition vitreuse du verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH a décalé vers les hautes températures ceci confirme le départ des alcalins dans la solution au moment de la lixiviation alors que celle du verre photovoltaïque corrodé par le mélange ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$) tend légèrement vers les basses températures. Ce phénomène est due à la précipitation du mélange corrosif à la surface des verres corrodés. Il est bon de signaler que les pertes de masse du verre photovoltaïque corrodé par NaOH (3,91%) ou par le mélange ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$)(11,66%) sont faibles par rapport à celle du verre photovoltaïque brut (31,20%). Ceci affirme qu'il a eu un relâchement des alcalins lors de la trempe dans les solutions corrosives. La perte de masse du verre photovoltaïque corrodé par le mélange ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$) (11,66%) est supérieure à celle du verre photovoltaïque corrodé par la solution de NaOH (3,91%) ce qui signifie que le mélange $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ est plus corrosif que la solution de NaOH à haute température. L'analyse au microscope optique montre que la surface du verre brut est nettement claire et les contours des prismes constituant ce verre sont intacts par contre la figure V.20 qui est plus au moins nette montre que ce verre ainsi que les contours de ses prismes sont partiellement corrodés par le mélange ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$). En ce qui concerne la figure V.21, elle est floue et les contours des prismes ont disparu et montre que la surface du verre est largement corrodée par la solution de NaOH.

Perspective

je suggère d'étudier le comportement de ces verres industriels dans le milieu neutre à une température supérieure à 300°C et pendant des jours pour vérifier le rôle minéralisateur de l'eau et le phénomène de cristallisation en mode statique et en mode dynamique et d'en faire la comparaison.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] V. M. Goldschmidt, "Skifter Norske Videnskaps-Akad. I. Math-Naturwiss. K1. No.2, 1926, 156.
- [2] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Chem. Soc.54, 3841–3851 (1932).
- [3] K. H. Sun, "Fundamental condition of glass formation". J. Am. Ceram. Soc. 1947, 30, (9), 277-281.
- [4] H. Rawson, "The relationships between liquidus temperature, bond strength and glassFormation", IV Congrès International du Verre, 1956 ; 1956.
- [5] J. Barton *et C. Guillemet*, *Le verre Science et technologie*, EDP sciences, juin 2005.
- [6] G. Pajean, Une petite encyclopédie du verre, Vol.13 N°5, Octobre 2007.
- [7] Riouf Flat Glass ” Le verre pensé pour vous” Société sous certification ISO 9001 ISO14001 et OHSAS 18001 dans l’usine Eurofloat de Salaise-sur-Sanne, Isère, France
- [8] Le Bourris. E « Le float : une invention révolutionnaire » Institut P’Poitier.Journée 70 ans de SF2M et de matériaux, Paris, 20 Mars 2015.
- [9] Harvey, K. B., Litke, C. D., and Boase, C. A. (1986). “The dissolution of a simple glass. Part 1. Initial model and application to an open glass/ water system.” *Physics and Chemistry of Glasses*, 27(1), 15-21.
- [10] Bunker, B. C. (1994). “Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179, 300-308.
- [11] Ernsberger, F. M. (1986). “Current theories of glass durability.” *Collected papers, XIV International Congress on Glass*.
- [12] Bunker, B. C., Arnold, G. W., Beauchamp, E. K., and Day, D. E. (1983). “Mechanisms for alkali leaching in mixed Na-K silicate glasses.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58, 295-322.

- [13] B.C. BUNKER, D.R.TALLANT, T. J. HEADLEY, G .L. TURNER, and R .J. KIRKPATRICK, (1988). "The structure of leached sodium borosilicate glass." *Physics and Chemistry of Glasses*, 29(3), 106-110.
- [14] H. SCHOLZE., *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin (1977).
- [15] T .M .El-Shamy, C .G .Pantano, *Nature*, 266 (1977), pp 704.
- [16] B.Grambow, *Scientific Basis For Nuclear Waste Management V*, Vol 11,W Lutze, ed, pp 93, Elsevier Science Publishing Co.(1982).
- [17] R. Wallace, G. Wicks, *Scientific Basis For Nuclear Waste Management VI*, Vol 15 D Brookins, ed, pp 23, Elsevier Science Publishing Co. (1983).
- [18] C. Maurer, L.L. Hench, D.E. Clark, B. Grambow, *Nuclear Chemistry Waste Management*, 5 (1985), 193.
- [19] L.L. Hench, D.E.Clark, *J.non Cryst. Solids*, (1988), 85.
- [20] J.L. Nogues, " Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission », Thèse Montpellier II (1984).
- [21] J. H. Thomassin, "Etude expérimentale de l'altération des verres silicatés dans l'eau douce et en milieu organique », Thèse Orléans (1984).
- [22] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, ET H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [23] P. Claudy, *Analyse calorimétrique différentielle : Théorie et applications de la d.s.c.* Paris etc.: Tec & Doc Lavoisier, 2005.
- [24] N. Yahiaoui, Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012.

[25] S. Ramdani, F. Soltana, mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.

[26] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.

[27] A. Benaissa, Thèse de doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.

[28] R. Bouakkaz, Thèse de doctorat, Université Nantes Angers Le Mans, 2014.

ANNEXES

Annexes

Voici les spectres des dérivés de la DSC et de la TG du verre photovoltaïque brut et corrodé,

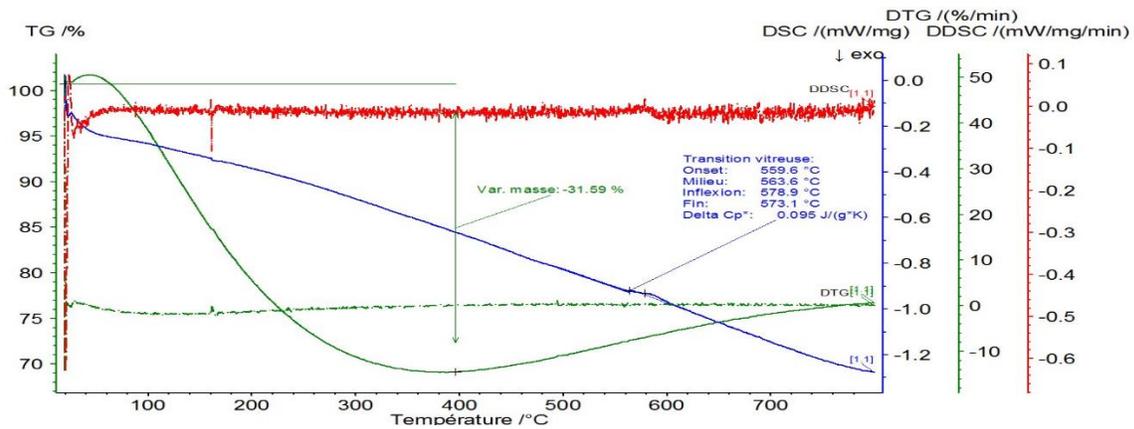


Figure V.6 : Dérivés de la DSC et TG du verre photovoltaïque brut

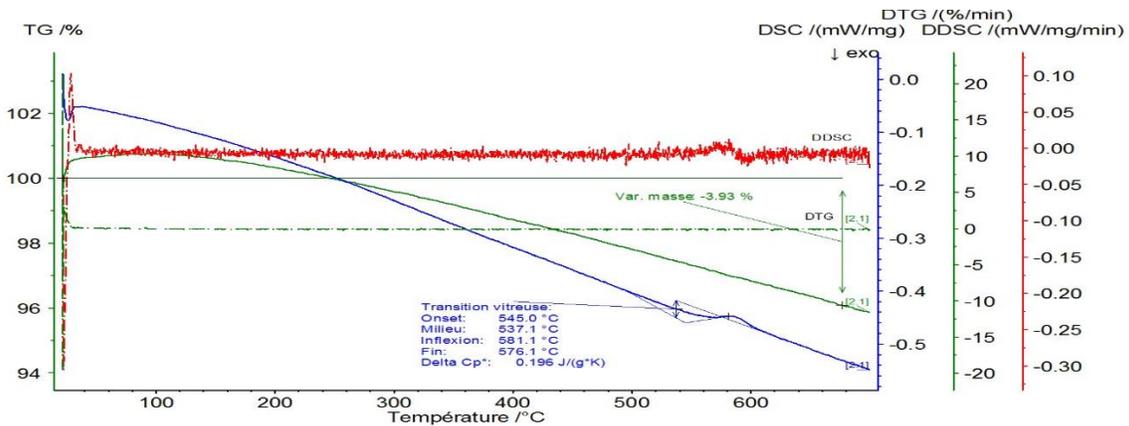
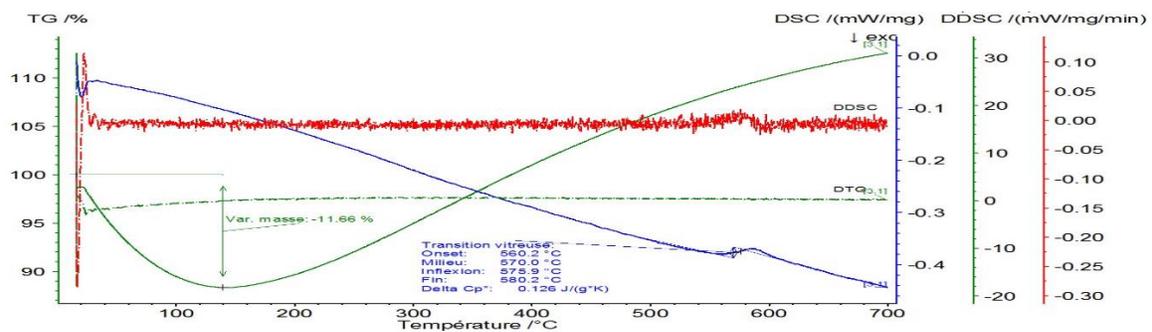


Figure V.7 : Dérivés de la DSC et TG du verre photovoltaïque corrodé par NaOH



**Figure V.8 : Dérivés de la DSC et TG du verre photovoltaïque corrodé par
(NaOH+ Na₂CO₃)**

Fiche d'analyse chimique du sable traité

Composants chimiques	Résultats d'analyse	Spécifications
SiO ₂	99,41	99 % (min)
Al ₂ O ₃	0,10	0,20 % max)
FeO ₃	0,09	0,09 % (min)
TiO ₂	-	-
CaO	-	-
P.A.F (1000°C)	0,18	-
ML	0,092	< 0,075 %
Granulométrie (micron)	Résultats d'analyse	Spécifications
Refus : 630	2,08_	0 %
Classe 630-80	98,63	95 %+ -5 %
Inférieur : 80	0,78	5 % (max)

Fiche d'analyse chimique du calcaire traité

Composants chimiques	Résultats d'analyse	Spécifications
SiO ₂	0,16	0,6 % (max)
Al ₂ O ₃	0,12	0,30 % max)
FeO ₃	0,05	0,05 % (max)
MgO	0,25	1% (max)
CaO	54,25	55%
P.A.F (1000°C)	43,49	-
ML	-	-
Granulométrie (micron)	Résultats d'analyse	Spécifications
Refus : 2000	0,10_	0 %
Classe 630-80	72,78	80 %+ -10 %
Inférieur : 80	27,22	20 % (max)

Fiche d'analyse chimique de la dolomie traitée

Composants chimiques	Résultats d'analyse	Spécifications
SiO ₂	0,28	0,3 % (max)
Al ₂ O ₃	0,06	0,20 % max)
FeO ₃	0,085	0,08 %(max)
MgO	2025	2050 %-
CaO	308	3050 %
P.A.F (1000°C)	46,79	-
Granulométrie (micron)	Résultats d'analyse	Spécifications
Refus 2000	1,45_	0 %
Classe 2000-125	76,65	80 %+ -10 %
Inférieur : 125	23,35	20 % (max)

Fiche d'analyse chimique de carbonate de Sodium

Composants chimiques	Résultats d'analyse	Spécifications
Pureté en Na ₂ CO ₃	99,56	99 % (min)
Teneur en NaCl	0,14	0,50 % max)
FeO ₃	-	0,005 %(max)
Insoluble dans l'eau	0,11	0,03%(max)
NaHCO ₃	0,10	-
P.A.F (250°C)	0,043	-
Granulométrie (micron)	Résultats d'analyse	Spécifications
Refus : 2000	0,00_	0 %
Classe 2000-200	80,84	85 %+ -10 %
Inférieur : 200	19,16	15 % (max)

Résumé

L'étude du phénomène de lixiviation des verres silico-sodo-calciques industriels (float, imprimé, photovoltaïque) dans les différents milieux (neutre, acide, basique) à différentes températures, durant des temps de lixiviation différents et en mode statique montre que ces verres sont altérables. En effet, dans le milieu neutre et dans le milieu acide, le verre imprimé ne résiste pas à température ambiante. Quant au milieu basique, à basse température, la solution de NaOH attaque le verre imprimé, et le mélange basique de (NaOH+Na₂CO₃) altère le verre float à la même température et attaque le verre photovoltaïque à haute température.

Subséquentement, La température, le temps de la trempe, le Ph de la solution ainsi que la composition chimique des verres conditionnent leur durabilité chimique.

Mots-clés : verres silico-sodo-calciques, lixiviation, lixiviat, échange ionique, hydratation, hydrolyse, température de transition vitreuse, désalcalinisation.

Abstract

The study of the leaching phenomenon of industrial silico-soda-lime glasses (float, printed, photovoltaic) in different environments (neutral, acidic, basic) at different temperatures, during different leaching times and in static mode shows that these glasses are alterable. In fact, in the neutral environment and in the acid environment, the printed glass does not withstand at room temperature. In the basic environment, at low temperature, the NaOH solution attacks the printed glass, and the basic mixture of (NaOH + Na₂CO₃) alters the float glass at the same temperature and attacks the photovoltaic glass at high temperature.

Subsequently, the temperature, the tempering time, the pH of the solution as well as the chemical composition of the glasses determine their chemical durability.

Key Words : silico-soda-lime glasses, leaching, leachate, ion exchange, hydration, hydrolysis, glass transition temperature, dealkalization.